



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q80212

Shoichiro YASUNAMI, *et al.*

Appln. No.: 10/791,559

Group Art Unit: Not yet known

Confirmation No.: Not yet known

Examiner: Not yet known

Filed: March 3, 2004

For: POSITIVE WORKING RESIST COMPOSITION

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,


for Mark Boland
Registration No. 32,197

REG. NO.
47,125

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE
23373
CUSTOMER NUMBER

Enclosure: Japan 2003-058732

Date: May 3, 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月 5日
Date of Application:

出願番号 特願 2003-058732
Application Number:

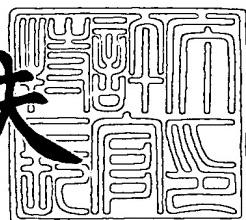
[ST. 10/C] : [JP 2003-058732]

出願人 富士写真フィルム株式会社
Applicant(s):

2004年 3月 23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P044098

【提出日】 平成15年 3月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 安波 昭一郎

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 白川 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 水谷 一良

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要



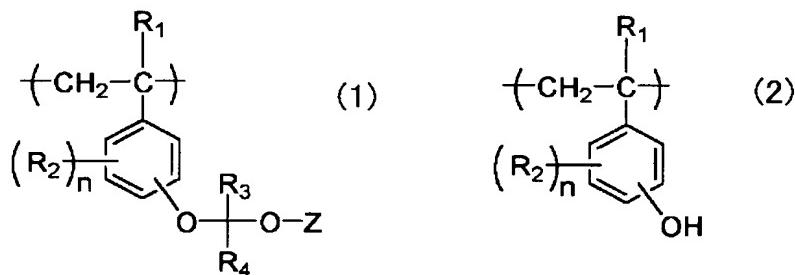
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】一般式（1）で表される繰り返し単位及び一般式（2）で表わされる繰り返し単位を含有する、アルカリ現像液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる性質を有する樹脂（A 1）を含有し、活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物（B）を、ポジ型レジスト組成物の全固形分を基準として、5～20質量%含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】



式(1)及び(2)において、

R_1 は、水素原子、メチル基、シアノ基、ハロゲン原子又は炭素数1～4のペルフルオロ基を表す。

R_2 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基又はアシリル基を表す。

R_3 及び R_4 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

Zは脂環式、芳香環式、有橋脂環式から選ばれる少なくとも一つの環状構造単位を有する炭素数6～30の炭化水素基を表す。

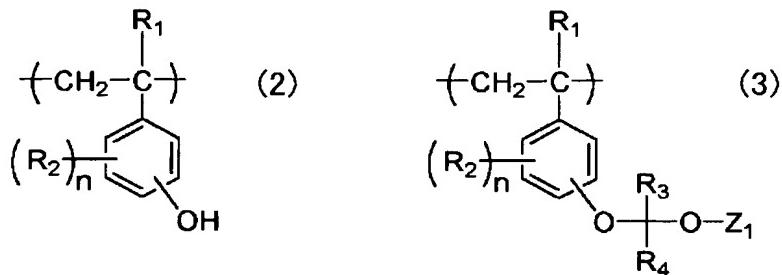
n は 0 ~ 4 の整数を表す。

【請求項2】更に含窒素塩基性化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 更に、一般式(2)及び一般式(3)で表される繰り返し単位を有する、アルカリ現像液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる性質を有する樹脂(A2)を含むことを特徴とする請求項1又は

2に記載のポジ型レジスト組成物。

【化2】



式(2)及び(3)において、

R_1 は、水素原子、メチル基、シアノ基、ハロゲン原子又は炭素数1～4のペルフルオロ基を表す。

R_2 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基又はアシリル基を表す。

R_3 及び R_4 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

Z_1 は炭素数1～5の炭化水素基を表す。

【請求項 4】 活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物（B）の含有量が、7～16質量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型用レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

[0 0 0 1]

【発明の属する技術分野】

本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトパブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、電子線、X線、EUV光等を使用して高精細化したパターン形成しうるポジ型フォトレジストに関するものであり、電子線、X線、EUV光を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることができるポジ型レジスト組成物に関する。

[0 0 0 2]

【従来の技術】

従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォト

レジスト組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクオーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長も g 線から i 線に、さらに KrF エキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。さらには、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線や X 線、あるいは EUV 光を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

特に電子線リソグラフィーは、次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のポジ型レジストが望まれている。特にウエハー処理時間の短縮化のために高感度化は非常に重要な課題であるが、電子線用ポジ型レジストにおいては、高感度化を追求しようとすると、解像力の低下のみならず、ラインエッジラフネスの悪化が起こり、これらの特性を同時に満足するレジストの開発が強く望まれている。ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストのパターンと基板界面のエッジがレジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凹凸に見えることを言う。この凹凸がレジストをマスクとするエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させるため、歩留りを低下させる。特に 0.25 μm 以下の超微細領域ではラインエッジラフネスは極めて重要な改良課題となっている。高感度と、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスはトレードオフの関係にあり、これを如何にして同時に満足させるかが非常に重要である。

さらに X 線や EUV 光を用いるリソグラフィーにおいても同様に高感度と高解像性等を両立させることが重要な課題となっており、これらの解決が必要である。

【0003】

かかる電子線、X 線、あるいは EUV 光を用いたリソグラフィープロセスに適したレジストとしては高感度化の観点から主に酸触媒反応を利用した化学增幅型レジストが用いられており、ポジ型レジストにおいては主成分として、アルカリ水溶液には不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶となる性質を有するフェノール性ポリマー（以下、フェノール性酸分解性樹脂と略す）、及

び酸発生剤からなる化学增幅型レジスト組成物が有効に使用されている。

これらの電子線、X線、あるいはEUV用のポジ型レジストに関して、これまでフェノール性酸分解性樹脂を用い、活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物（以下、スルホン酸発生剤と略す）を比較的多く含むレジスト組成物がいくつか知られている（例えば、特許文献1～5参照）。

しかしながら、これらのいかなる組合せにおいても、超微細領域での、高感度、高解像性、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスは同時に満足できていないのが現状である。

【0004】

【特許文献1】

特開2002-55457号公報

【特許文献2】

特開2000-66382号公報

【特許文献3】

特開2000-1469号公報

【特許文献4】

特開2001-33970号公報

【特許文献5】

特開平11-249292号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高エネルギー線、X線、電子線あるいはEUV光を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、高感度、高解像性、良好なパターン形状、及び良好なラインエッジラフネスを同時に満足するポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

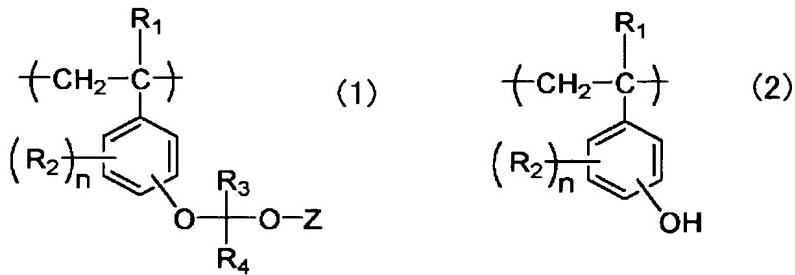
本発明者らは、鋭意検討した結果、驚くべきことに本発明の課題は、特定のフェノール性酸分解性樹脂を含むポジ型レジスト組成物によって達成される。

即ち、本発明は下記構成によって達成される。

(1) 一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表わされる繰り返し単位を含有する、アルカリ現像液には不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる性質を有する樹脂(A1)を含有し、活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物(B)を、ポジ型レジスト組成物の全固形分を基準として、5～20質量%含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0 0 0 7】

【化3】



【0008】

式（1）及び（2）において、R₁は水素原子、メチル基、シアノ基、ハロゲン原子又は炭素数1～4のペルフルオロ基を表す。

R_2 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基又はアシリル基を表す。

R_3 及び R_4 は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

Zは脂環式、芳香環式、有橋脂環式から選ばれる少なくとも一つの環状構造単位を有する炭素数6～30の炭化水素基を表す。nは0～4の整数を表す。

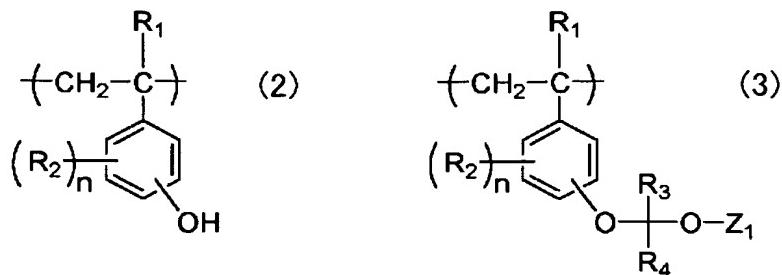
[0009]

(2) 更に含窒素塩基性化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

(3) 更に、一般式(2)及び一般式(3)で表される繰り返し単位を有する、アルカリ現像液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる性質を有する樹脂(A2)を含むことを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

[0 0 1 0]

【化 4】



[0 0 1 1]

式(2)及び(3)において、R₁は、水素原子、メチル基、シアノ基、ハロゲン原子又は炭素数1～4のペルフルオロ基を表す。

R_2 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基又はアシリル基を表す。

R₃及びR₄は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

Z_1 は炭素数1～5の炭化水素基を表す。

【0 0 1 2】

(4) 活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物 (B) の含有量が、7～16質量%であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型用レジスト組成物。

[0 0 1 3]

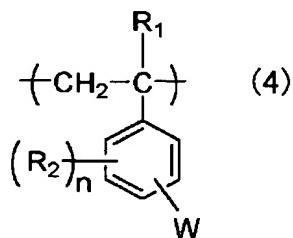
以下、本発明の好ましい態様を挙げる。

(5) さらに活性光線又は放射線の照射により、カルボン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(6) 樹脂(A1)が、一般式(1)で表される繰返し単位、一般式(2)で表される繰り返し単位、及び下記一般式(4)で表される繰返し単位を含有することを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

[0 0 1 4]

【化5】



【0015】

式中、 R_1 、 R_2 、 n はそれぞれ一般式（1）における R_1 、 R_2 、 n と同義である。Wは酸の作用により分解しない基を表す。

【0016】

(7) 樹脂(A2)が、一般式(2)で表される繰返し単位、一般式(3)で表される繰り返し単位、及び上記一般式(4)で表される繰返し単位を含有することを特徴とする上記(3)～(6)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0017】

(8) さらにフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする上記(1)～(7)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

[1] 一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位を有する、アルカリ水溶液には不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液には可溶となる性質を有する樹脂(A1)

【0019】

一般式(1)において、 R_1 は水素原子、メチル基、シアノ基、ハロゲン原子、又はペルフルオロ基($\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 基を表し、 m は1～4の整数)を表す。 R_1 として好ましくは水素原子、メチル基、又は $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 基(m は好ましくは1)であり、特に好ましくは水素原子又はメチル基である。

【0020】

R_2 としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、例えば炭素数1～8

個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

R₂としてのアルコキシ基は、置換基を有していてもよく、例えば炭素数1～8の上記アルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

【0021】

R₂としてのアリール基は、置換基を有していてもよく、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましく挙げることができる。

【0022】

R₂としてのアシル基は、置換基を有していてもよく、例えば炭素数2～8個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

【0023】

R₃及びR₄としての炭素数1～4のアルキル基としては、置換基を有していてもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基を挙げることができる。

【0024】

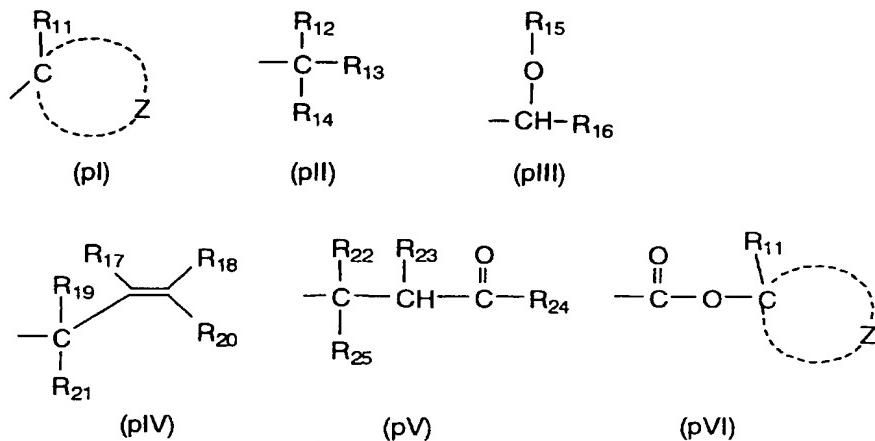
これらの基が有してもよい置換基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）等を挙げができる。

【0025】

Zは脂環式、芳香環式、有橋脂環式から選ばれる少なくとも1つの環状構造を有する酸分解性基を表すが、芳香族基（特にフェニル基）を含む構造、又は下記一般式(pI)～(pV)で表される脂環式又は有橋脂環式構造を含む構造であることが好ましい。

【0026】

【化6】



【0027】

式中、R₁₁は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

R₁₂～R₁₆は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₂～R₁₄のうち少なくとも1つ、もしくはR₁₅、R₁₆のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

R₁₇～R₂₁は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₇～R₂₁のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₉、R₂₁のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

R₂₂～R₂₅は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₂₂～R₂₅のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₂₃とR₂₄は、互いに結合して環を形成していくてもよい。

【0028】

一般式（p I）～（p V I）において、R₁₂～R₂₅におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル

基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

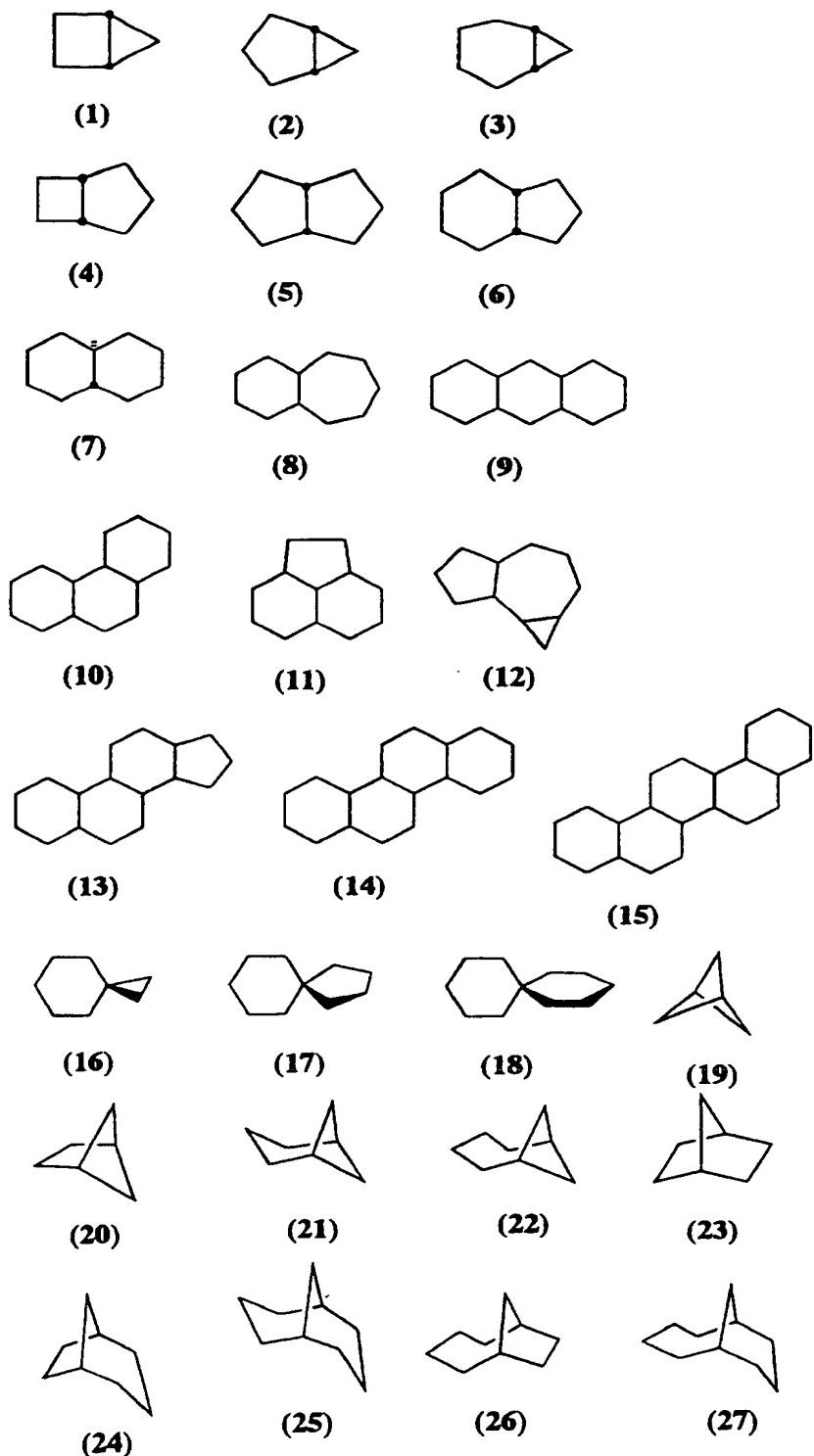
【0029】

R₁₁～R₂₅における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

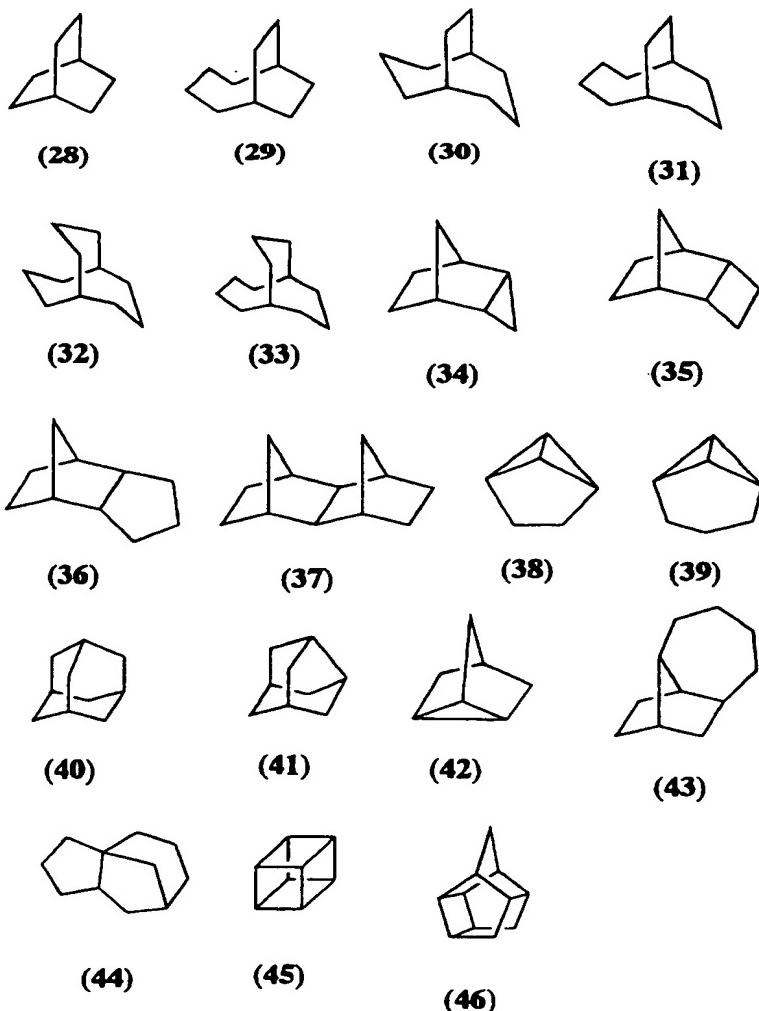
【0030】

【化7】



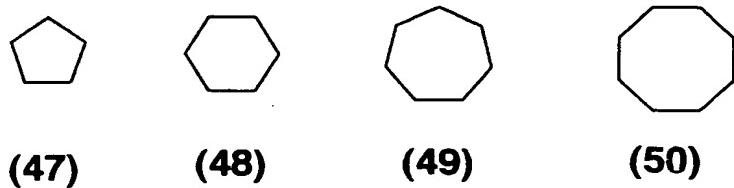
【0031】

【化8】



【0032】

【化9】



【0033】

本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシリル基、シクロヘプチ

ル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシリル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【0034】

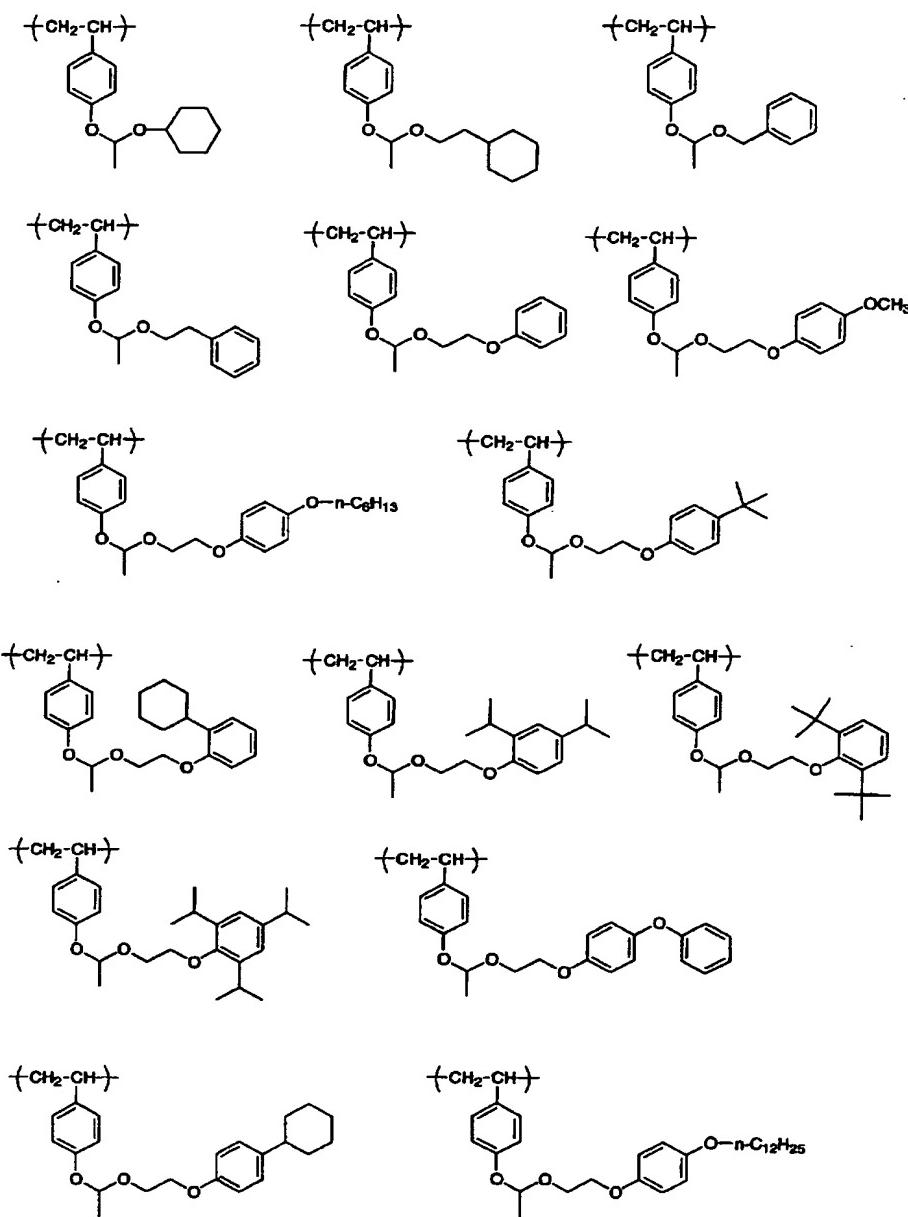
これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシリル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げができる。

【0035】

一般式(pI)～(pV)で表される基を含むモノマーの具体例を以下に挙げるが、これらに限定するものではない。

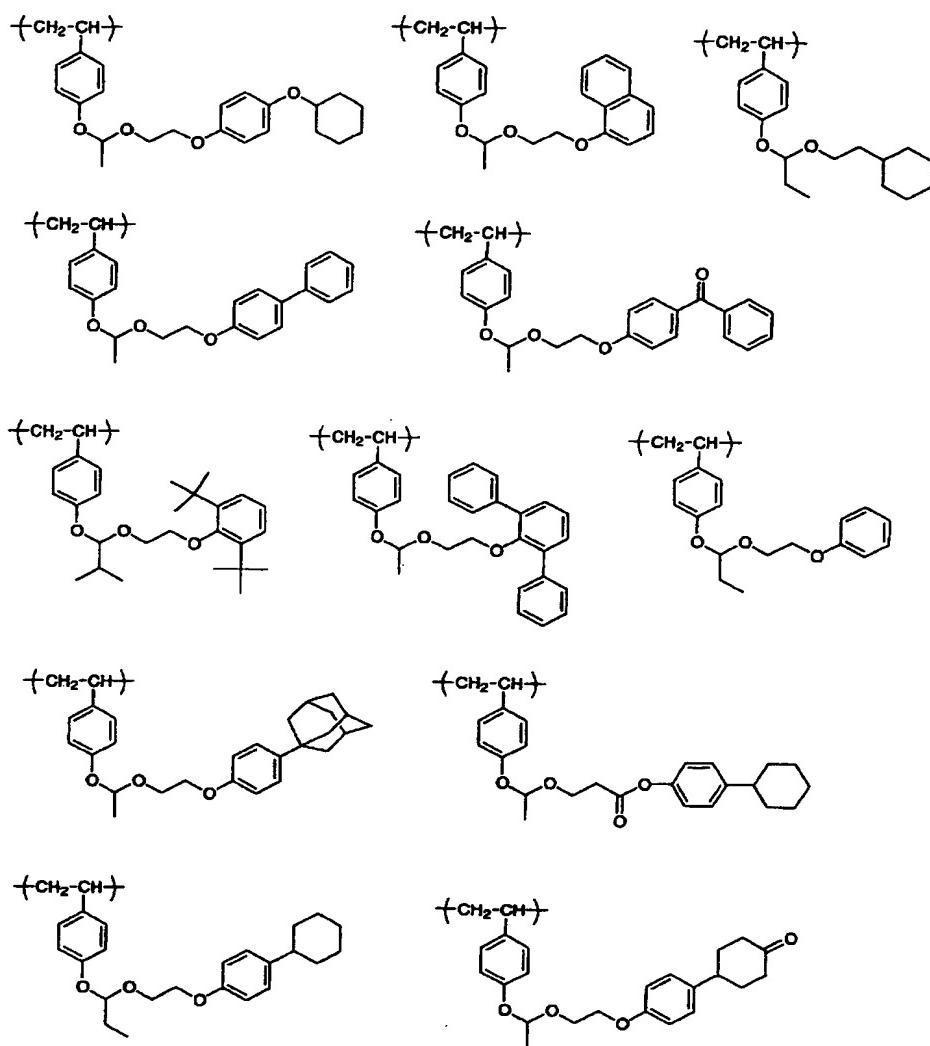
【0036】

【化10】



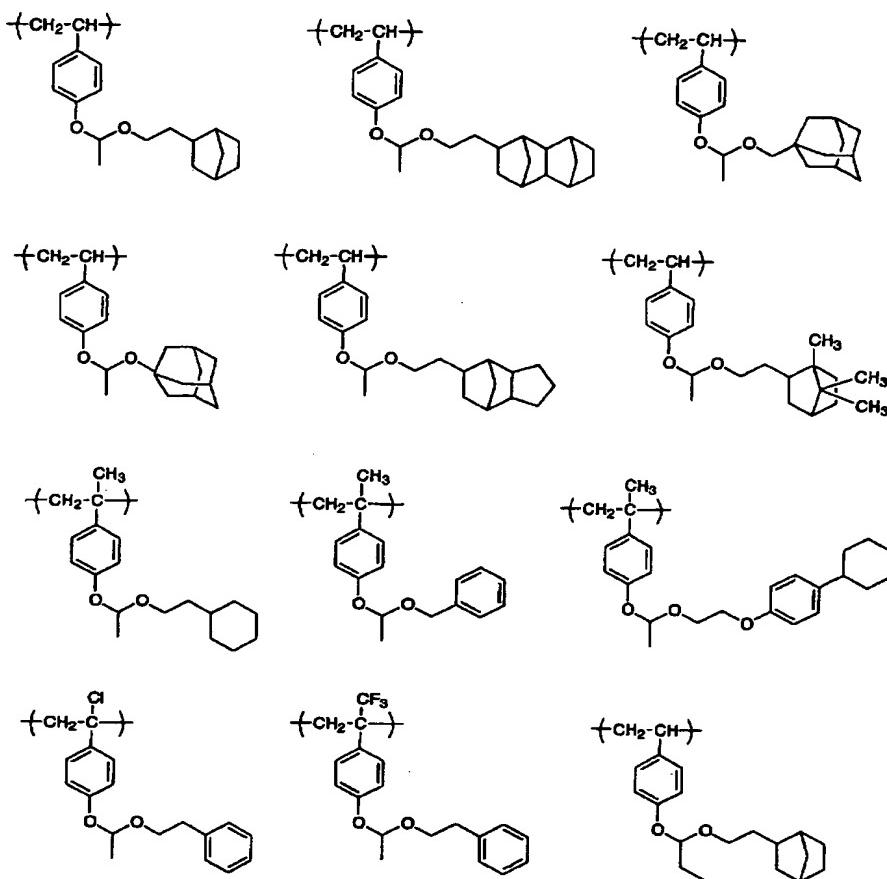
【0037】

【化11】



【0038】

【化12】



【0039】

一般式（2）において、R₁、R₂、nはそれぞれ一般式（1）におけるR₁、R₂、nと同義である。

尚、一般式（2）におけるR₁、R₂、nは、それぞれ一般式（1）におけるR₁、R₂、nと同じであっても異なっていてもよい。

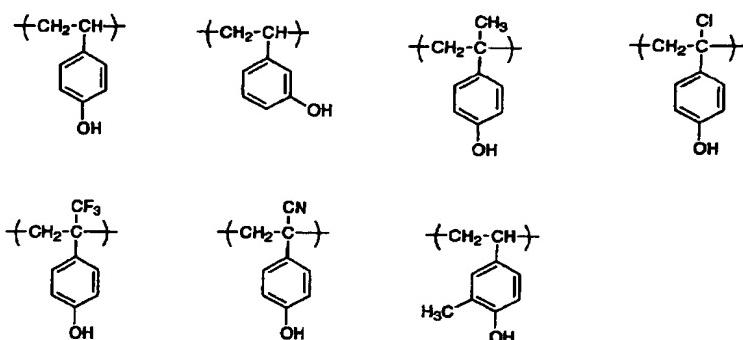
式（2）において、OH基はベンゼン環上のどの位置にあってもよいが、好ましくはスチレン骨格のメタ位かパラ位であり、特に好ましくはパラ位である。

【0040】

以下に、式（2）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるがこれらに限定するものではない。

【0041】

【化13】



【0042】

(2) 一般式(2)で表される繰り返し単位及び一般式(3)で表される繰り返し単位を含有する、アルカリ現像液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる性質を有する樹脂(A2)

【0043】

樹脂(A2)が有する一般式(2)で表される繰り返し単位は、樹脂(A2)が有する一般式(2)で表される繰り返し単位と同様である。

【0044】

一般式(3)において、R₁、R₂、R₃、R₄及びnはそれぞれ一般式(1)におけるR₁、R₂、R₃、R₄及びnと同義である。

一般式(3)において、Z₁は炭素数1～5の炭化水素基を表し、置換基を有していてもよい。Z₁として好ましくは、炭素数1～5のアルキル基であり、特に好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。

これらのアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、炭素数1～4のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等)、ヒドロキシ基、オキソ基、アルキルカルボニル基(好ましくは炭素数2～5)、アルキルカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数2～5)、アルキルオキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～5)、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)等を挙げることができる。

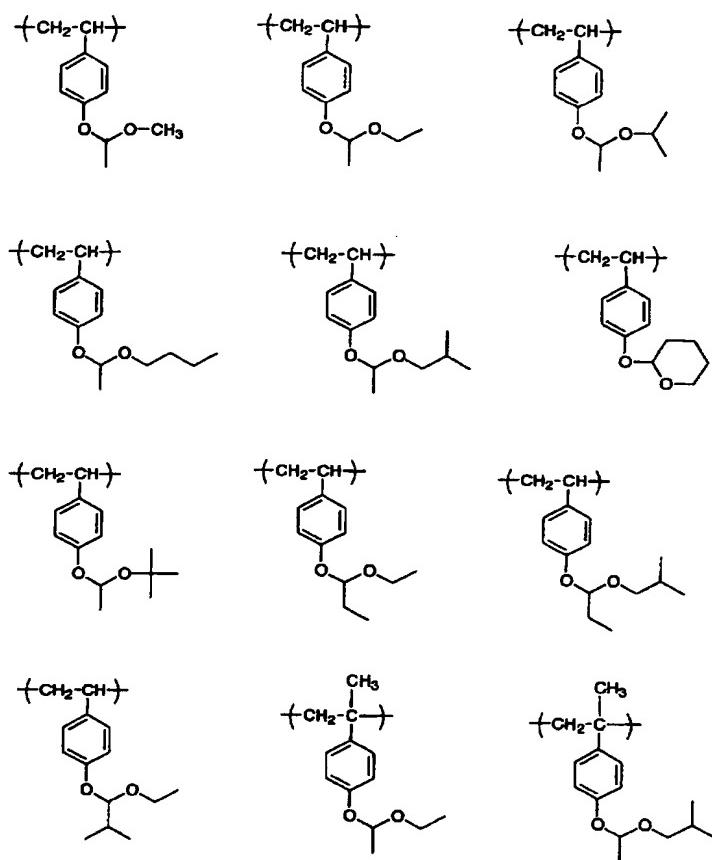
また、Z₁はR₃又はR₄と共同で環を形成してもよく、この場合は5～6員環であることが好ましい。

【0045】

以下に、式（3）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるがこれらに限定するものではない。

【0046】

【化14】



【0047】

樹脂（A1）及び樹脂（A2）は、一般式（4）で表される繰り返し単位を含有することも好ましい。

一般式（4）において、 R_1 、 R_2 、 n はそれぞれ一般式（1）における R_1 、 R_2 、 n と同義である。

一般式（4）における R_1 、 R_2 、 n は、それぞれ一般式（1）及び（2）における R_1 、 R_2 、 n と同じであっても異なっていてもよい。

【0048】

W は酸の作用により分解しない基（酸安定基ともいう）を表すが、具体的には

水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルオキシ基（但し、－O－第3級アルキルは除く）、アシル基、シクロアルキルオキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミドメチルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミドメチル基、アリールアミド基等が挙げられる。酸安定基としては、好ましくはアシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミドオキシ基、アルキルアミド基であり、より好ましくはアシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基である。

Wの酸安定基において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1～4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3～10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2～4個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2～4個のものが好ましく、アリール基としてはフエニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6～14個のものが好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基が好ましい。

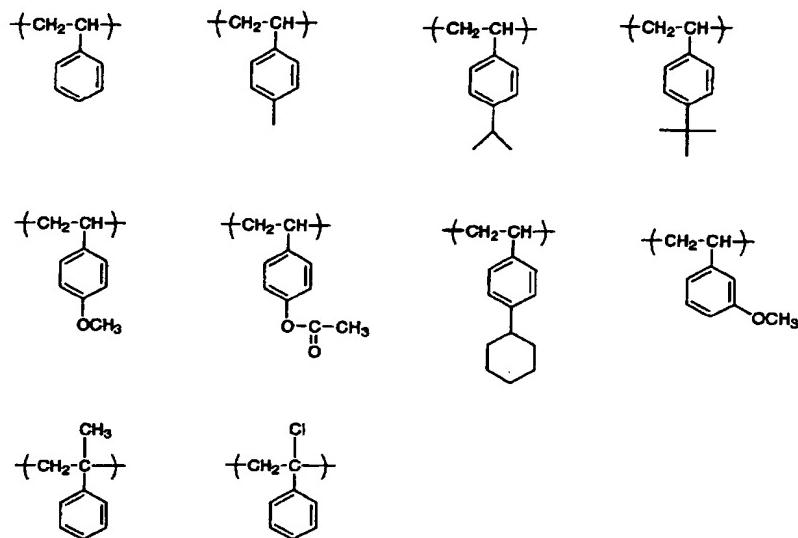
Wはベンゼン環上のどの位置にあってもよいが、好ましくはスチレン骨格のメタ位かパラ位であり、特に好ましくはパラ位である。

【0049】

以下に、式(4)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるがこれらに限定するものではない。

【0050】

【化15】



【0051】

樹脂（A1）における一般式（1）で表される繰り返し単位の含有率、及び樹脂（A2）における一般式（3）で表される繰り返し単位の含有率は、それぞれの樹脂における全繰り返し単位中、好ましくは3～80モル%、より好ましくは5～70モル%、特に好ましくは5～50モル%である。3モル%未満では未露光部の膜減り増大や解像力が低下する傾向となり、また80モル%を超えると基板への密着不良やスカムが発生しやすくなる傾向がある。

樹脂（A1）及び（A2）における一般式（2）で表される繰り返し単位の含有率は、それぞれの樹脂における全繰り返し単位中、好ましくは20～97モル%、より好ましくは30～95モル%、特に好ましくは50～95モル%である。20モル%未満では基板への密着不良やスカムが発生しやすくなり、また97モル%を超えると露光部の膜減り増大や解像力が低下する傾向がある。

樹脂（A1）及び（A2）は、それぞれ上記の必須の繰り返し単位の他に、一般式（4）で表される繰り返し単位を有していてもよく、膜質向上、未露光部の膜減り抑制等の観点から好ましい。一般式（4）で表される繰り返し単位の含有率は、それぞれの全繰り返し単位中、好ましくは0～50モル%、より好ましくは0～40モル%、特に好ましくは0～30モル%である。

【0052】

また、樹脂（A 1）及び（A 2）は、アルカリ現像液に対する良好な現像性を維持するために、アルカリ可溶性基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基が導入され得るよう適切な他の重合性モノマーが共重合されていてもよいし、膜質向上のためにアルキルアクリレートやアルキルメタクリレートのような疎水性の他の重合性モノマーが共重合されてもよい。

さらに、樹脂（A 1）及び（A 2）は、それぞれ一般式（1）及び一般式（3）中に含まれる酸分解性基以外に、他の酸分解性基を有するモノマーを含有してもよく、 $-C(=O)-X_1-R_0$ で表されるものを挙げることができる。

【0053】

式中、 R_0 としては、t-ブチル基、t-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。 X_1 は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 又は $-NHSO_2NH-$ を表す。

【0054】

樹脂（A 1）及び（A 2）の合成は、欧州特許254853号、特開平2-258500号、3-223860号、4-251259号に記載されているような、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解しうる基の前駆体を反応させる方法、もしくは、酸で分解しうる基を有するモノマーを種々のモノマーと共重合する方法など公知の合成法により合成することができる。

【0055】

樹脂（A 1）及び（A 2）の重量平均分子量（Mw）は、それぞれ1,000～200,000の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは1,500～100,000の範囲であり、特に好ましくは2,000～50,000の範囲である。1,000未満では未露光部の膜減りが増大し、また200,000を超えると樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう傾向が

ある。また、分子量分布 (M_w/M_n) は、1.0～4.0であることが好ましく、より好ましくは1.0～3.0、特に好ましくは、1.0～2.5である。

ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

また、樹脂（A1）及び（A2）は、それぞれ2種類以上組み合わせて使用してもよい。

樹脂（A1）の添加量は、合計でポジ型レジストの固形分に対し、10～96質量%が適当であり、好ましくは15～96質量%であり、特に好ましくは20～95質量%である。

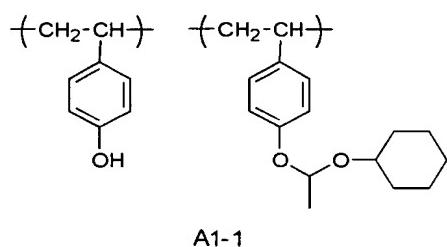
本発明においては、樹脂（A1）及び（A2）は併用して用いてもよく、パターン形状や感度を調節する上で好ましい。この場合、樹脂（A1）及び（A2）の使用比率は、質量比で、100/0～20/80の範囲であることが好ましく、より好ましくは100/0～30/70であり、特に好ましくは100/0～40/60である。

【0056】

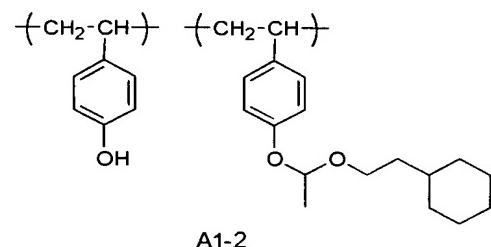
以下に、樹脂（A1）の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0057】

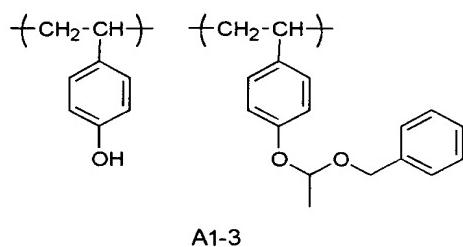
【化16】



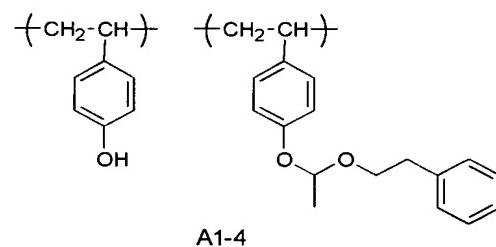
A1-1



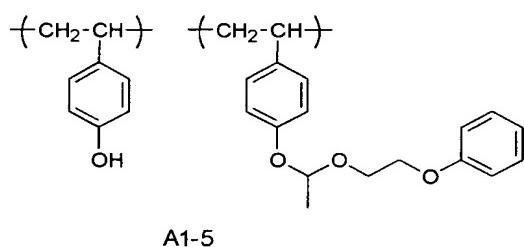
A1-2



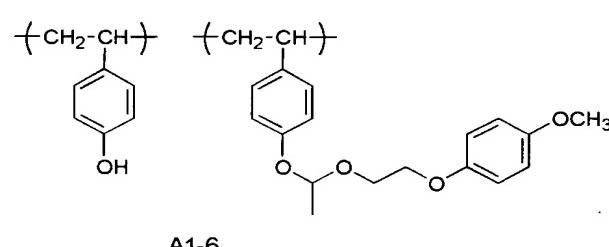
A1-3



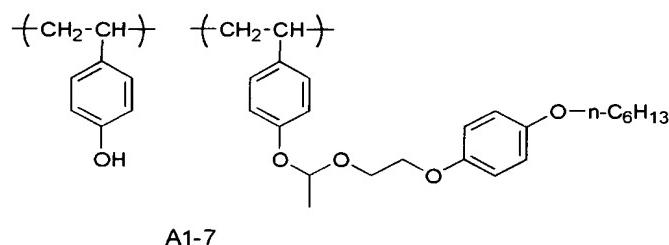
A1-4



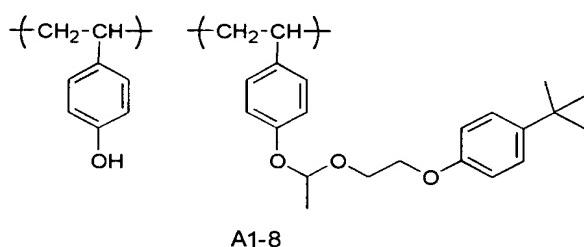
A1-5



A1-6



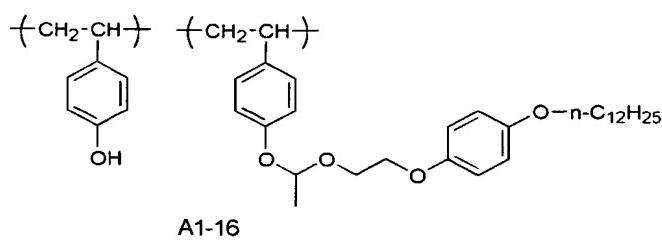
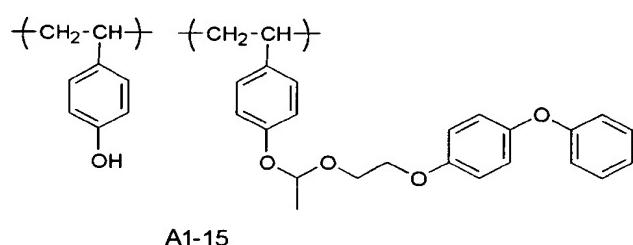
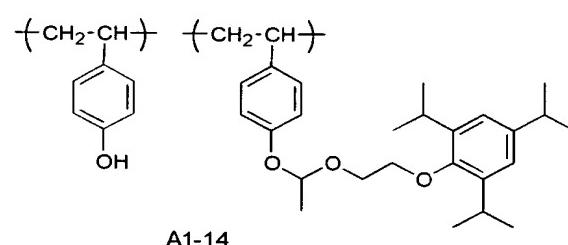
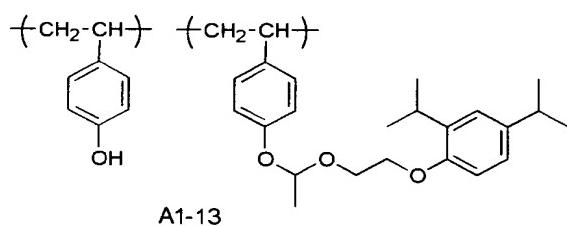
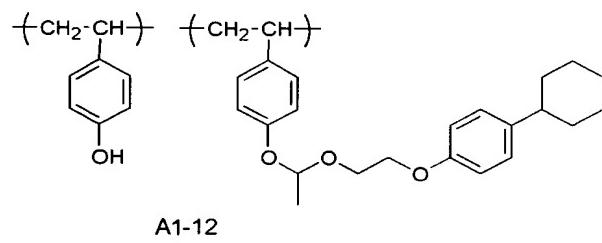
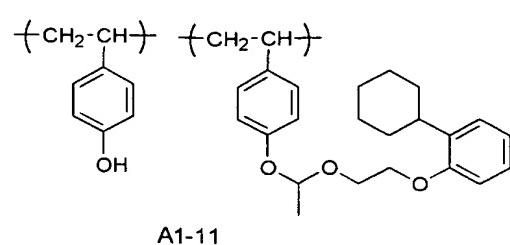
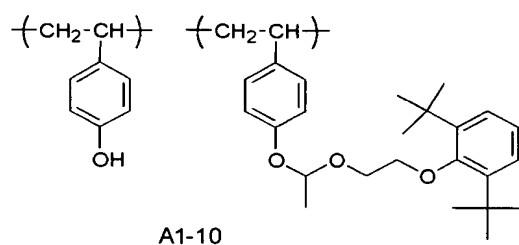
A1-7



A1-8

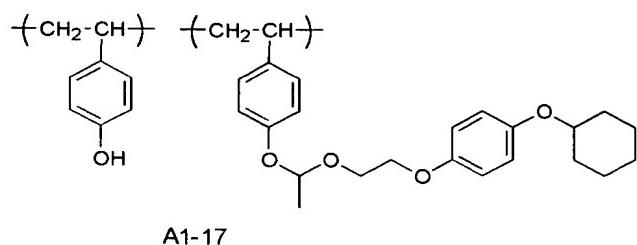
【0058】

【化17】

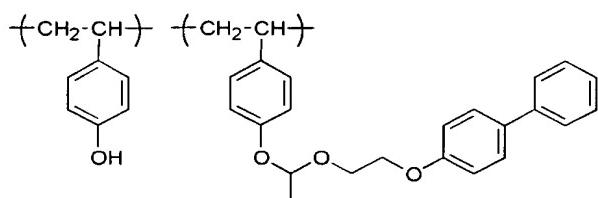


【0059】

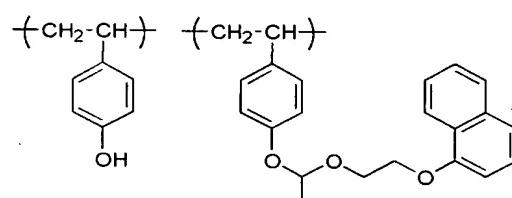
【化18】



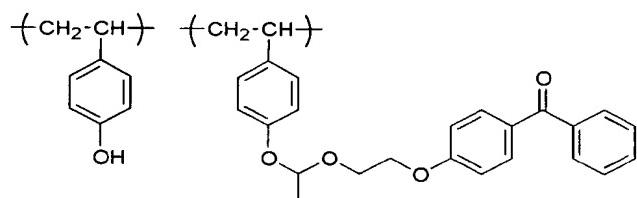
A1-17



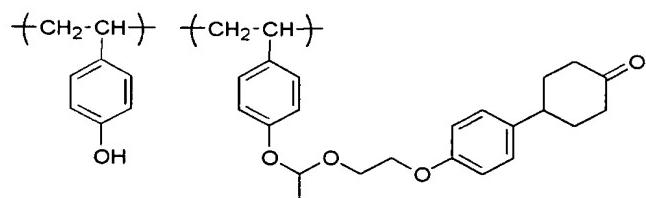
A1-18



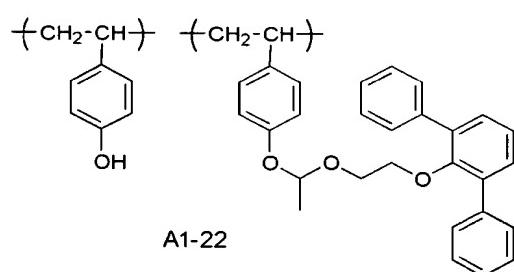
A1-19



A1-20



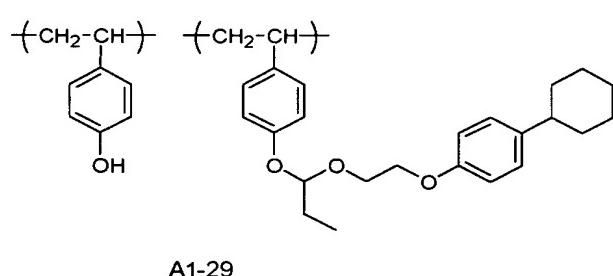
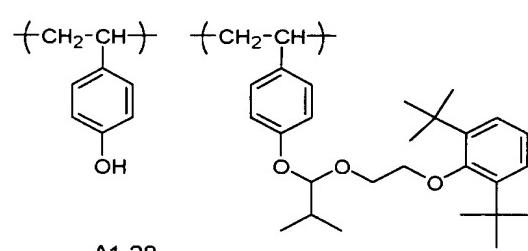
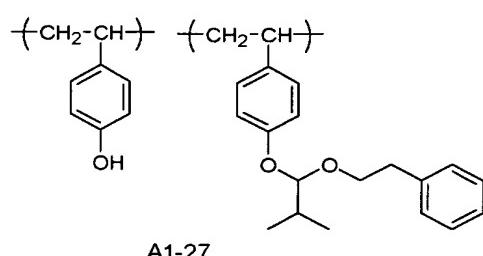
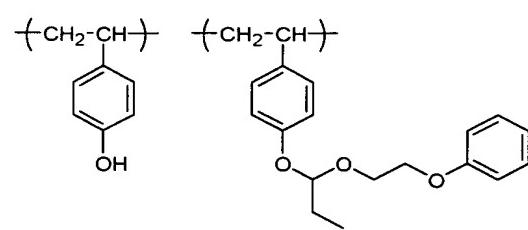
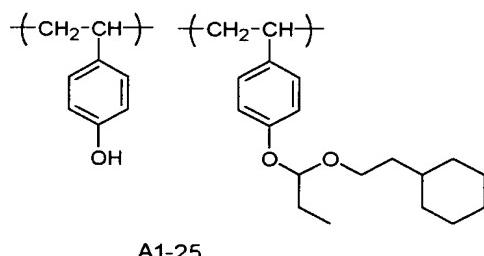
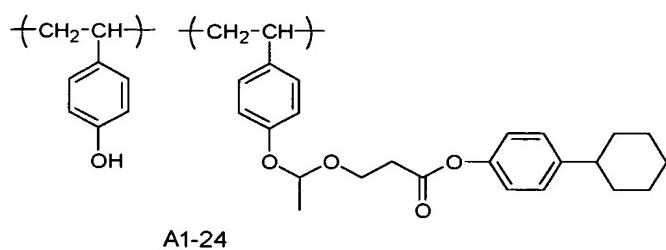
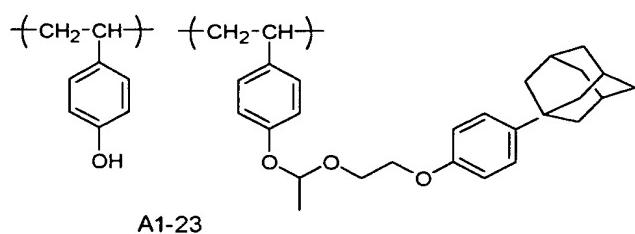
A1-21



A1-22

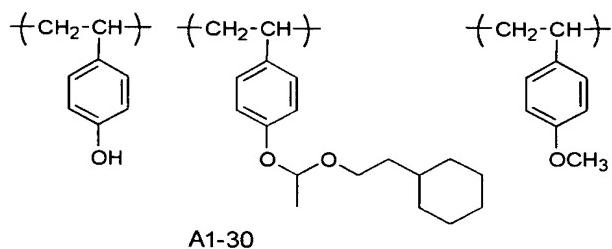
【0060】

【化19】

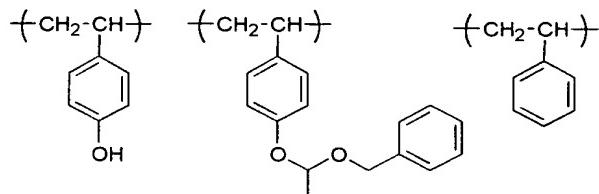


【0061】

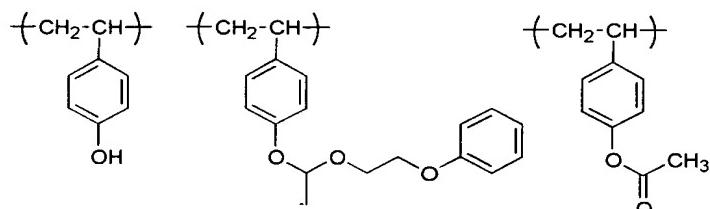
【化20】



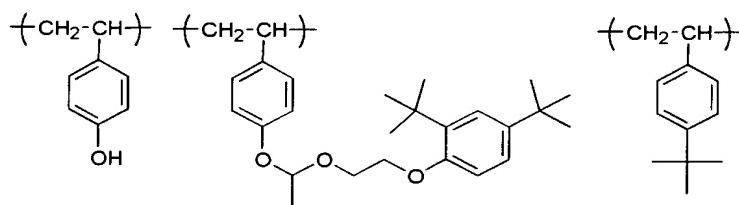
A1-30



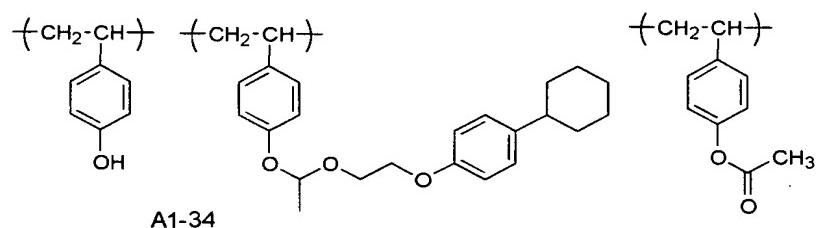
A1-31



A1-32



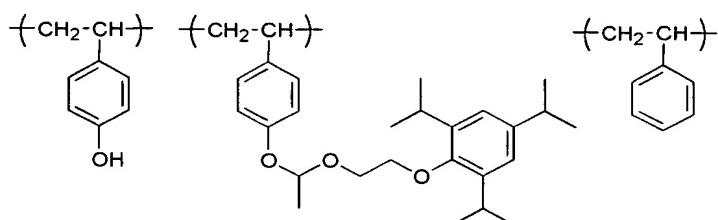
A1-33



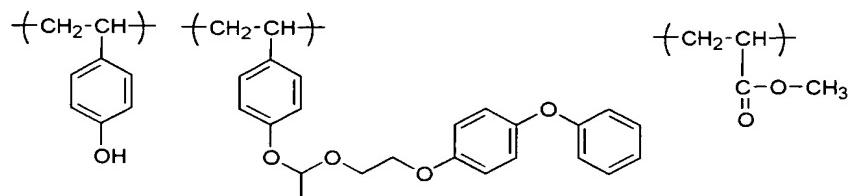
A1-34

【0062】

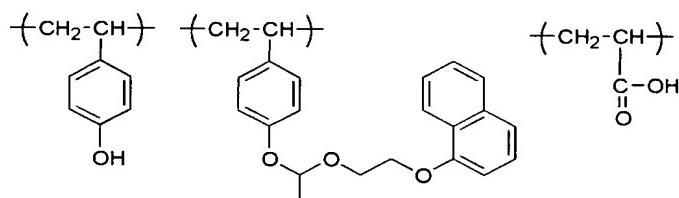
【化21】



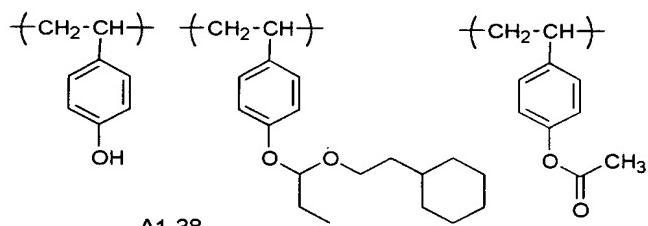
A1-35



A1-36



A1-37



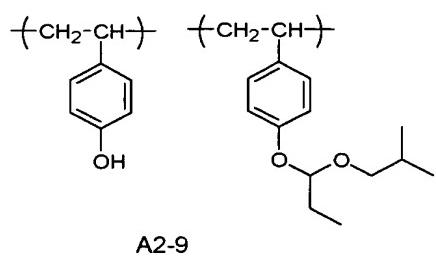
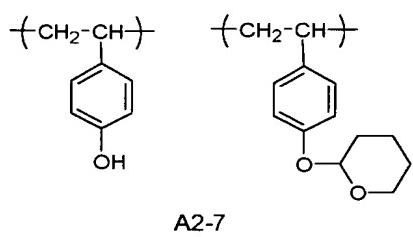
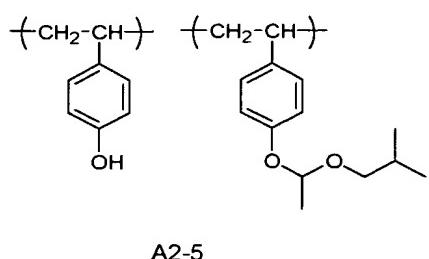
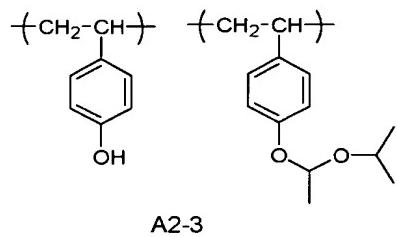
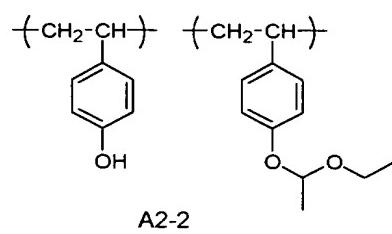
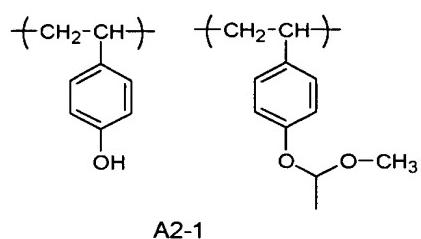
A1-38

【0063】

さらに、以下に樹脂（A2）の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

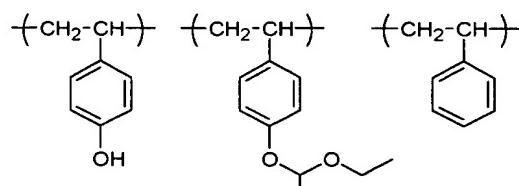
【0064】

【化22】

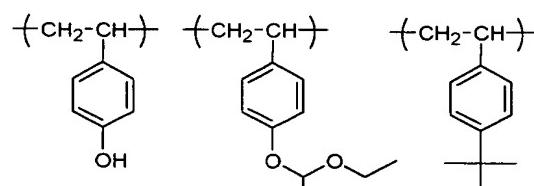


【0065】

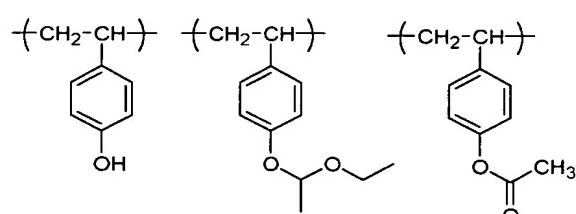
【化23】



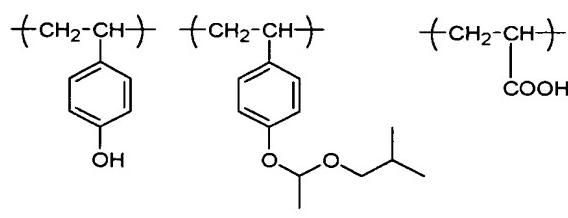
A2-11



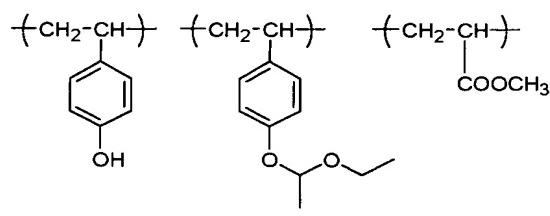
A2-12



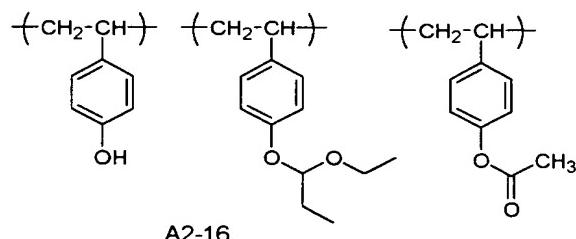
A2-13



A2-14



A2-15



A2-16

【0066】

〔2〕活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物（B）

化合物（B）は、X線、電子線、イオンビーム、EUVなどの活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物（スルホン酸発生剤）であり、公知の化合物を適宜選択して使用することができる。たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネート等を挙げることができる。

【0067】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0068】

さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

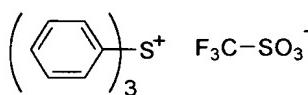
【0069】

本発明においては、解像力、パターン形状等の画像性能向上の観点から好ましいスルホン酸発生剤としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホンを挙げができる。

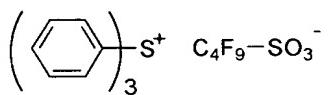
これらの中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

【0070】

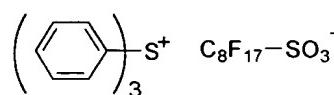
【化24】



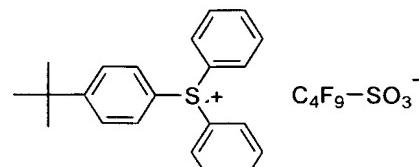
B-1



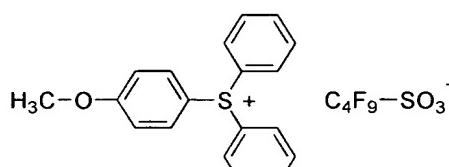
B-2



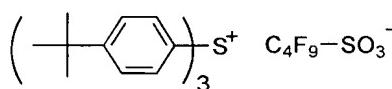
B-3



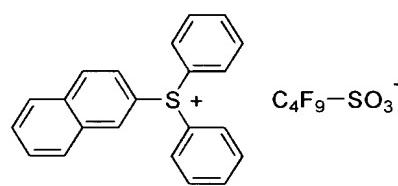
B-4



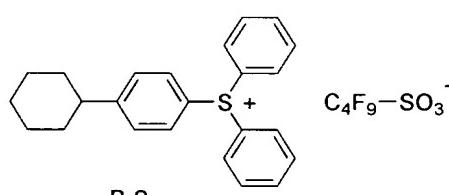
B-5



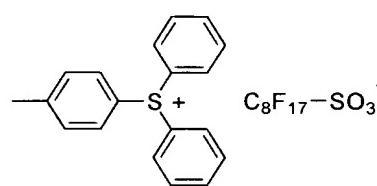
B-6



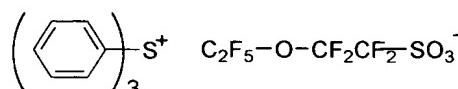
B-7



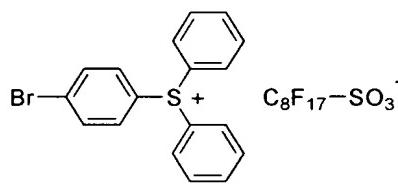
B-8



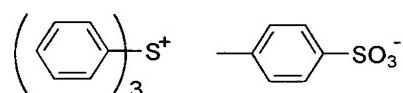
B-9



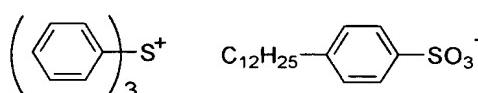
B-10



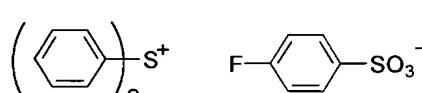
B-11



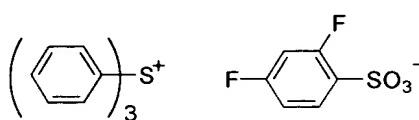
B-12



B-13



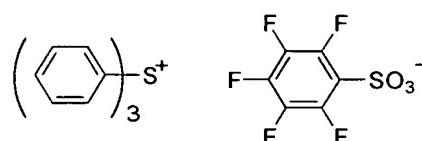
B-14



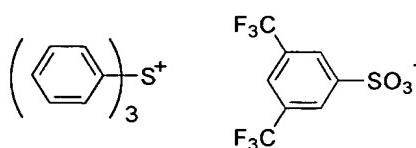
B-15

【0071】

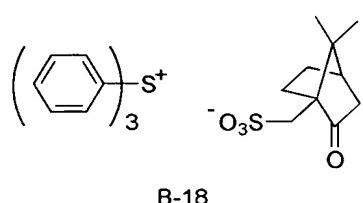
【化25】



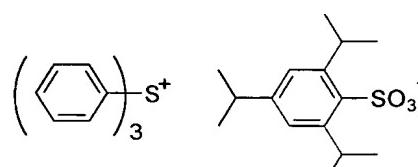
B-16



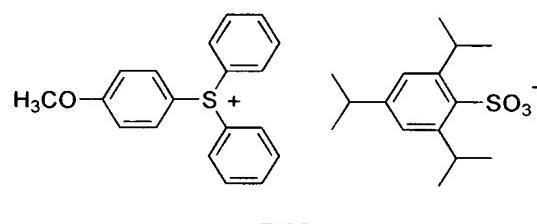
B-17



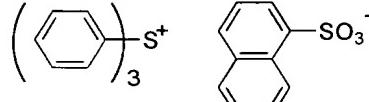
B-18



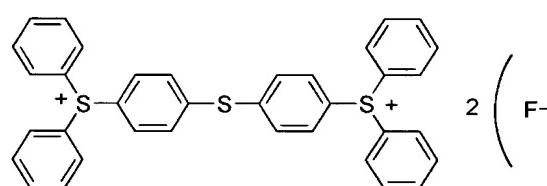
B-19



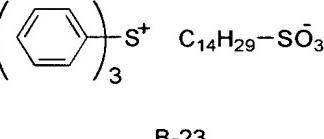
B-20



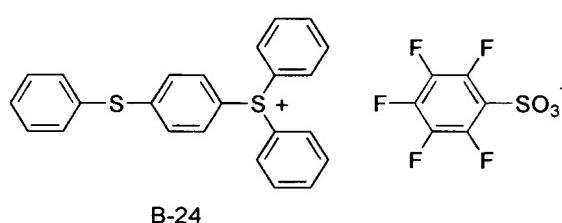
B-21



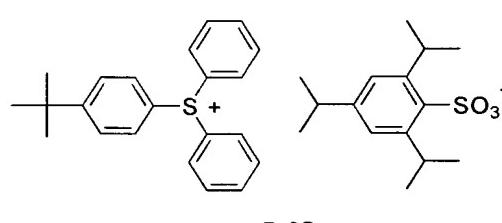
B-22



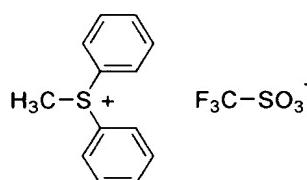
B-23



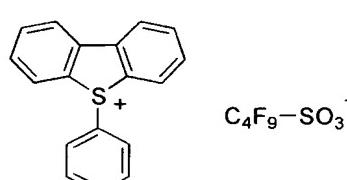
B-24



B-25



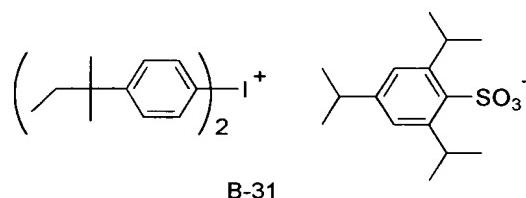
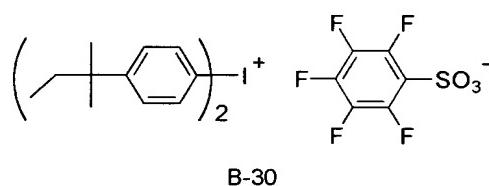
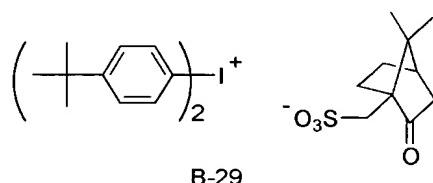
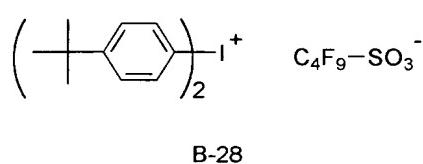
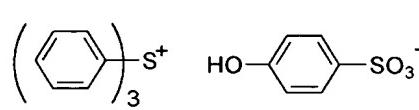
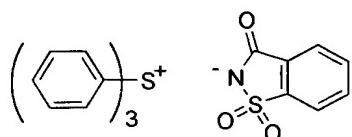
B-26



B-27

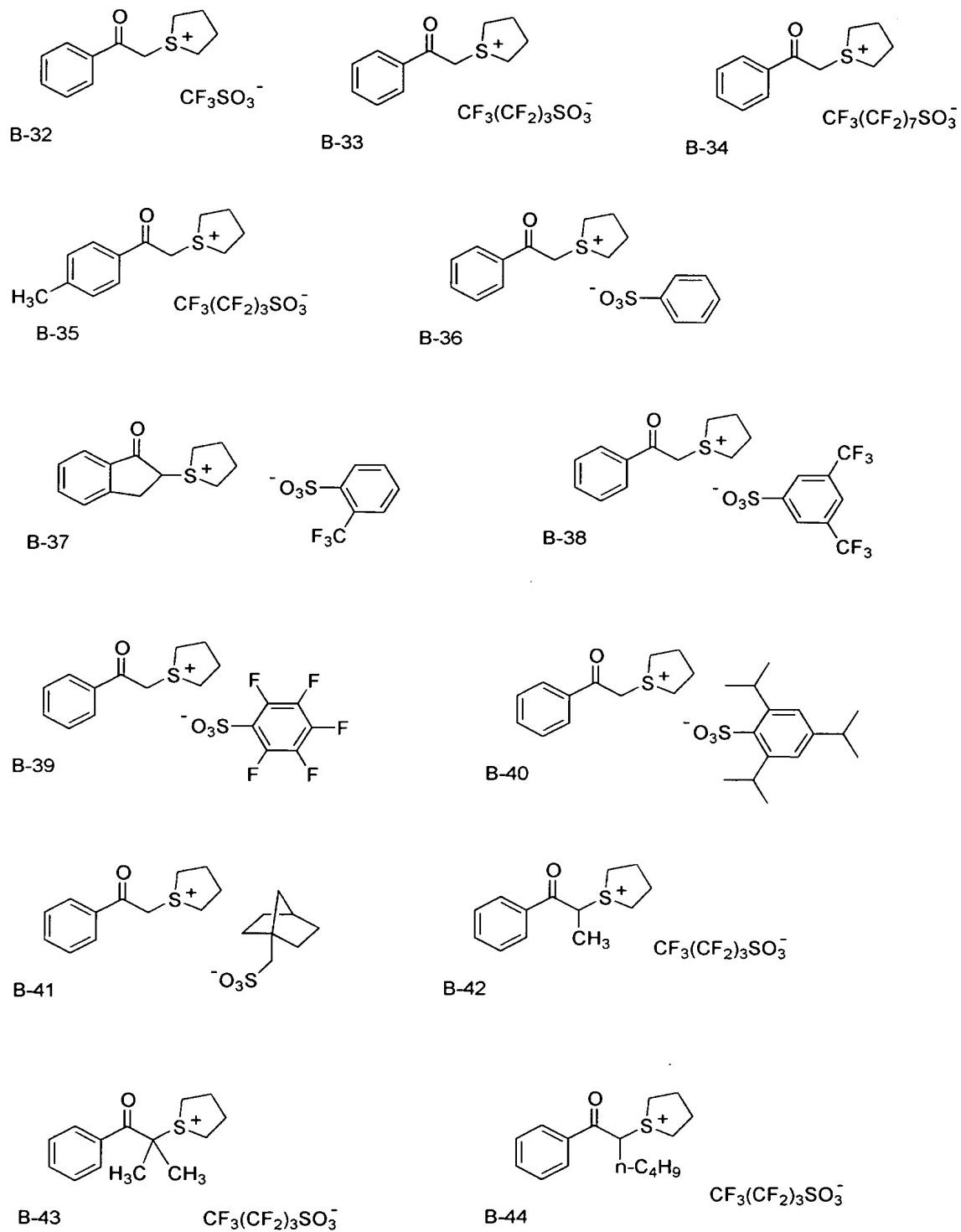
【0072】

【化26】



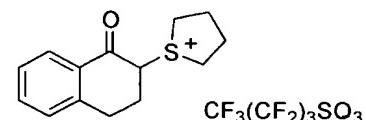
【0073】

【化27】



【0074】

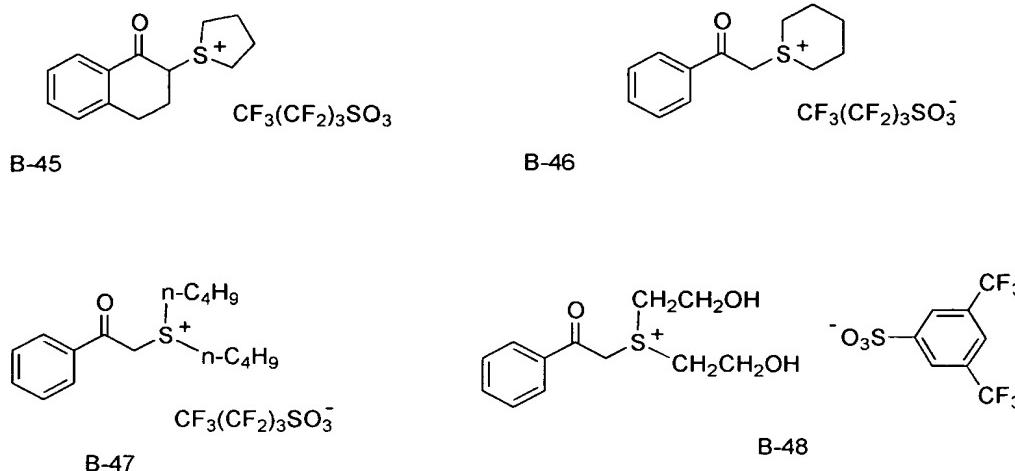
【化28】



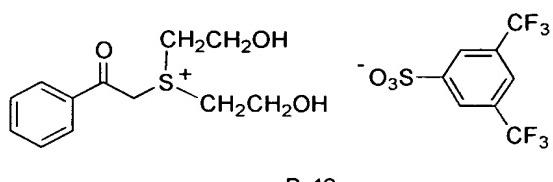
B-45



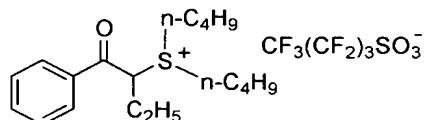
B-46



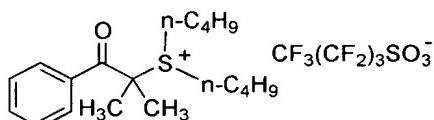
B-47



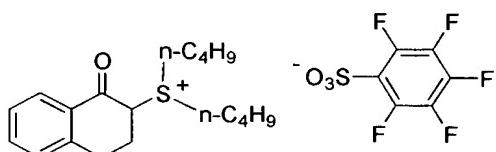
B-48



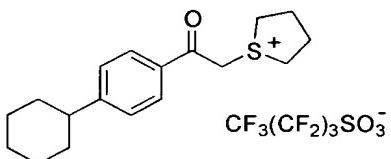
B-49



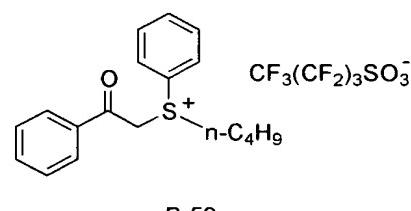
B-50



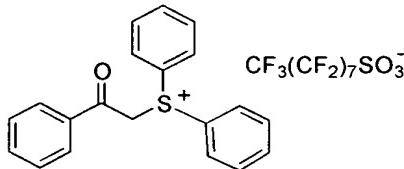
B-51



B-52



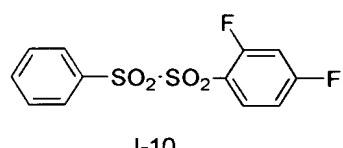
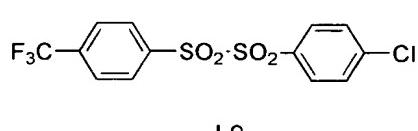
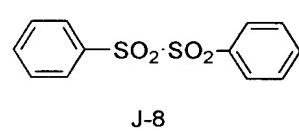
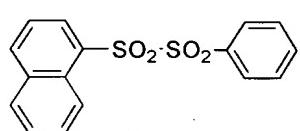
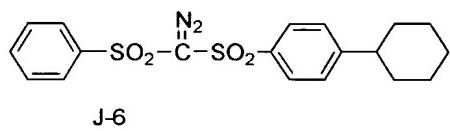
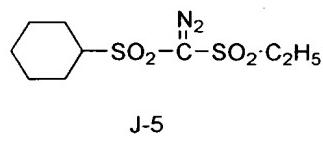
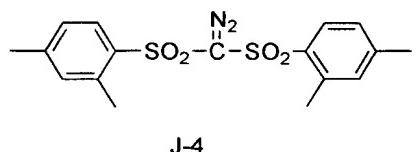
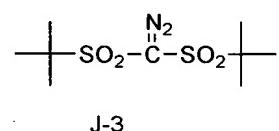
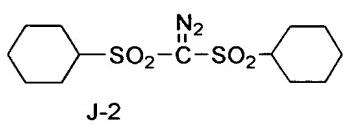
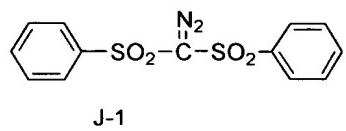
B-53



B-54

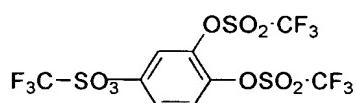
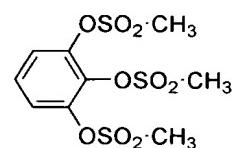
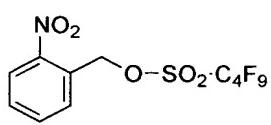
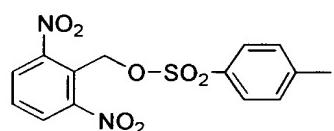
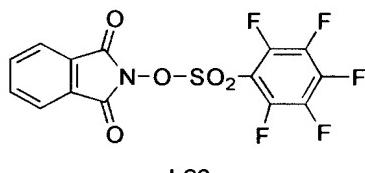
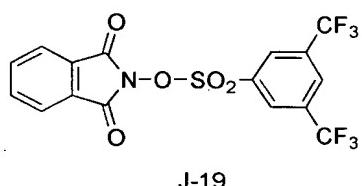
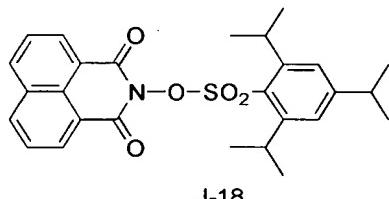
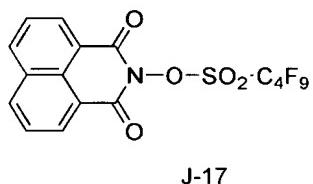
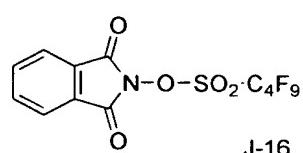
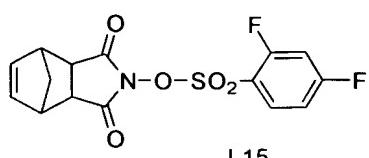
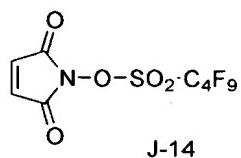
【0075】

【化29】



【0076】

【化30】



【0077】

化合物（B）の含有量は、レジスト組成物の固形分を基準として、5～20質量%で用いられるが、好ましくは6～18質量%、特に好ましくは7～16質量%である。感度やラインエッジラフネスの点から5質量%以上であり、また解像力、パターン形状、膜質の点から20質量%以下である。また、化合物（B）は1種類を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0078】

〔3〕含窒素塩基性化合物（C）

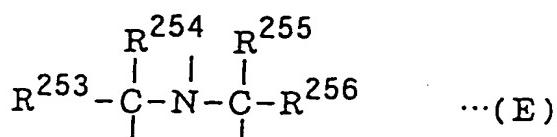
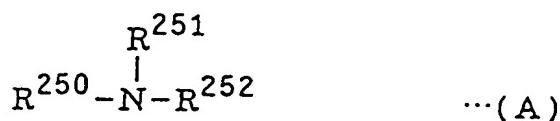
本発明においては、含窒素塩基性化合物を用いることが、解像力などの性能向上、保存安定性の向上などの観点から好ましい。

本発明で用いることができる好ましい含窒素塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。

好ましい化学的環境として、下記式（A）～（E）の構造を挙げることができるもの。式（B）～（E）は、環構造の一部であってもよい。継続

【0079】

【化31】



【0080】

ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアミノアルキル基、炭素数1～6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R²⁵¹とR²⁵²は、互いに結合して環を形成してもよい。

R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0081】

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0082】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, -テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0083】

3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチ

ルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0084】

また、テトラアルキルアンモニウム塩型の含窒素塩基性化合物も用いることができる。これらの中では、特に炭素数1~8のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-(n-ブチル)アンモニウムヒドロキシド等)が好ましい。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0085】

酸発生剤と含窒素塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤の総量)／(含窒素塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があり、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤)／(含窒素塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0086】

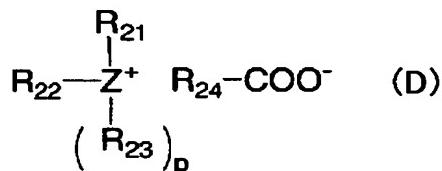
〔4〕活性光線又は放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物(D)

本発明においては、スルホン酸発生剤とともに、活性光線又は放射線の照射により、カルボン酸を発生する化合物(カルボン酸発生剤)を併用することが、感度、解像力等の性能向上の点から好ましい。

カルボン酸発生剤としては下記一般式(D)で表される化合物が好ましい。

【0087】

【化32】



【0088】

式(D)中、R₂₁～R₂₃は各々独立に、アルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、R₂₄は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、Zはイオウ原子又はヨウ素原子を表す。Zがイオウ原子である場合、pは1であり、ヨウ素原子である場合はpは0である。

【0089】

一般式(D)において、R₂₁～R₂₃は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

R₂₁～R₂₃としてのアルキル基、アルケニル基又はアリール基は、各々置換基を有するものも包含するものである。

アルキル基、アルケニル基の置換基の例としては、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）、アリール基（フェニル基、ナフチル基等）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等）等を挙げることができる。

アリール基の置換基の例としては、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）、ニトロ基、シアノ基、アルキル基（メチル基、エチル基、t-ブチル基、t-アミル基、オクチル基等）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等）等を挙げることができる。

R₂₁～R₂₃は、各々独立に、好ましくは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基又は炭素数6～24のアリール基を表し、より好ましくは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～18のアリール基であり、特に好ましくは炭素数6～15のアリール基である。これらの基は各々置換基を有していてもよい。

【0090】

R₂₄は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基を表す。

R₂₄としてのアルキル基、アルケニル基、アリール基は、各々置換基を有するものも包含するものである。

アルキル基、アルケニル基の置換基の例としては、上記R₂₁がアルキル基である場合の置換基の例として挙げたものと同じものが挙げられる。アリール基の置換基の例としては、上記R₂₁がアリール基である場合の置換基の例として挙げたものと同じものが挙げられる。

【0091】

R₂₄は、好ましくは、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数6～24のアリール基であり、より好ましくは、炭素数1～18のアルキル、炭素数6～18のアリール基であり、特に好ましくは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～15のアリール基である。これらの基は、各々置換基を有していてもよい。

【0092】

Zはイオウ原子又はヨウ素原子を表す。pはZがイオウ原子である場合は1であり、Zがヨウ素原子である場合は0である。

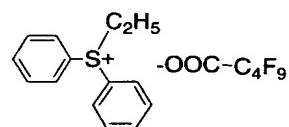
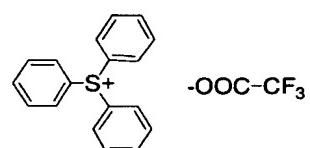
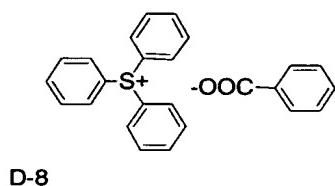
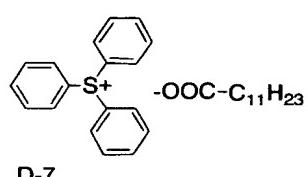
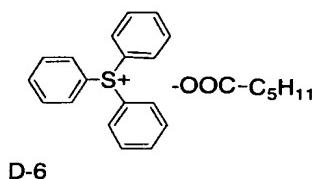
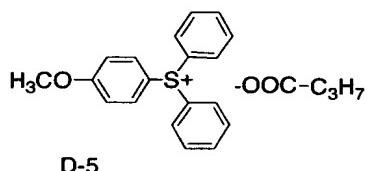
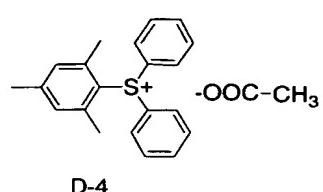
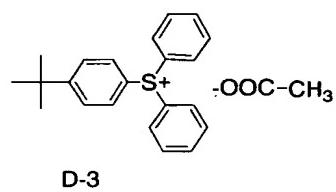
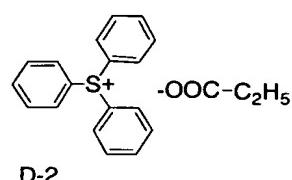
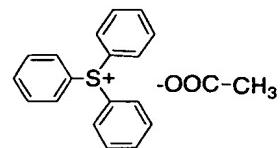
尚、式(D)のカチオン部の2つ以上が、単結合又は連結基(例えば、-S-、-O-など)により結合し、式(D)のカチオン部を複数有するカチオン構造を形成してもよい。

【0093】

以下に、活性光線又は放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物(D)の好ましい具体例を挙げるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

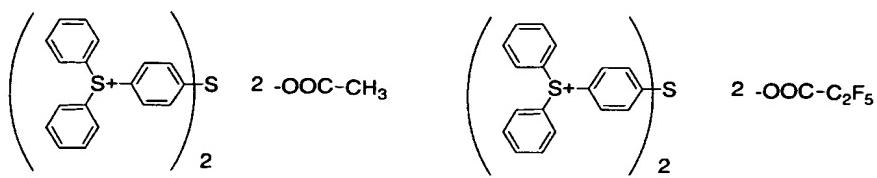
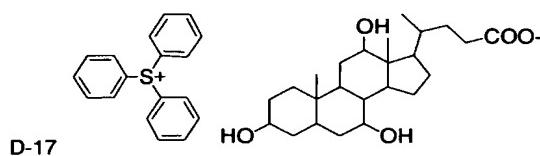
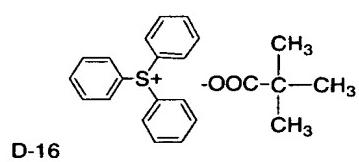
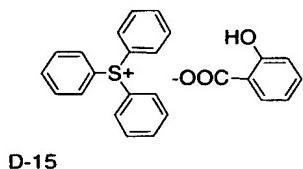
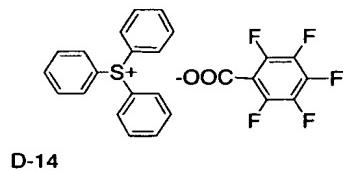
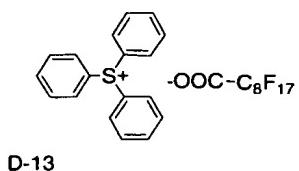
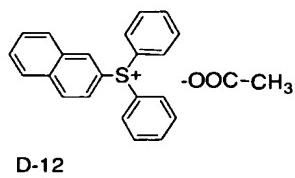
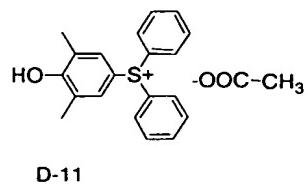
【0094】

【化33】



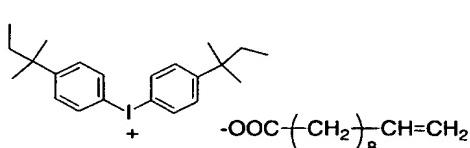
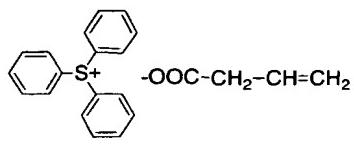
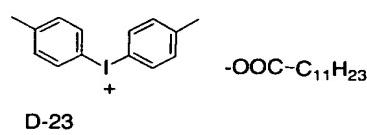
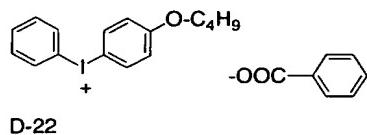
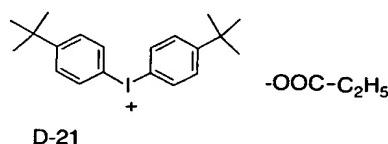
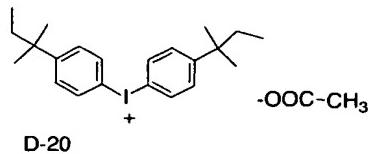
【0095】

【化34】



【0096】

【化35】



【0097】

活性光線又は放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物（D）の、本発明のポジ型レジスト組成物中の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.01～1.0質量%が好ましく、より好ましくは0.03～5質量%、特に好ましくは0.05～3質量%である。またこれらの活性光線又は放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物は1種類を用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

活性光線又は放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物（D）／スルホン酸を発生する化合物（B）（質量比）は、通常99.9／0.1～50／50、好ましくは99／1～60／40、特に好ましくは98／2～70／30である。

【0098】

〔5〕界面活性剤類

本発明においては、界面活性剤類を用いることができ、製膜性、パターンの密着性、現像欠陥低減等の観点から好ましい。

【0099】

界面活性剤の具体的としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、

【0100】

ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171, F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430, FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106（旭硝子（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフローNo. 75, No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100質量部当たり、通常、2質量部以下、好ましくは1質量部以下である。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0101】

尚、界面活性剤としては、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素

系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤) のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができる、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0102】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもののに他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によつて合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているもの

でも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、C₆F₁₃基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、C₆F₁₃基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、C₈F₁₇基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、C₈F₁₇基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

【0103】

界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

【0104】

[6] その他の成分

本発明のポジ型レジスト組成物には必要に応じて、さらに、染料、光塗基発生

剤などを含有させることができる。

【0105】

1. 染料

本発明においては、染料を用いることができる。

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（CI 42555）、メチルバイオレット（CI 42535）、ローダミンB（CI 45170B）、マラカイトグリーン（CI 42000）、メチレンブルー（CI 52015）等を挙げることができる。

【0106】

2. 光塩基発生剤

本発明の組成物に添加できる光塩基発生剤としては、特開平4-151156号、同4-162040号、同5-197148号、同5-5995号、同6-194834号、同8-146608号、同10-83079号、欧州特許622682号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-ニトロベンジルカルバメート、2, 5-ジニトロベンジルシクロヘキシリカルバメート、N-シクロヘキシル-4-メチルフェニルスルホンアミド、1, 1-ジメチル-2-フェニルエチル-N-イソプロピルカーバメート等が好適に用いることができる。これらの光塩基発生剤は、レジスト形状などの改善を目的とし添加される。

【0107】

3. 溶剤類

本発明のレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。全レジスト成分の固形分濃度として、通常2～30質量%とすることが好ましく、3～25質量%がより好ましい。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテ

ル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0108】

本発明のレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗布膜の膜厚は、0.05～4.0μmが好ましい。

【0109】

本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。更にレジスト上層に反射防止膜を塗布して用いることもできる。

【0110】

レジストの下層として用いられる反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフエノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

【0111】

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

【0112】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆基板、ガラス基板、ITO基板、石英/酸化クロム被覆基板等）上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、次にX線、電子線、イオンビーム又はEUVを照射し、加熱、現像、 rinsing、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0113】

本発明のレジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノーアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液（通常0.1～20質量%）を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、コリンである。

【0114】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0115】

1. 構成素材の合成例

(i) 樹脂の合成

合成例1：ポリマー（A-1-3）の合成

1-1：ビニルエーテルの合成

ベンジルアルコール中にエチルビニルエーテルを混合し、そこへ酢酸水銀を添加して室温にて12時間攪拌した。酢酸エチル、水により抽出、水洗した後、減圧蒸留によりベンジルビニルエーテルを得た。

【0116】

1-2：アセタールポリマーの合成

ポリ（p-ヒドロキシスチレン）（日本曹達社製 VP-8000）20g、上記のビニルエーテル5.7gをTHF 100mlに溶解し、これにp-トルエンスルホン酸0.01gを添加して室温で18時間反応させた。反応液を蒸留水5Lに攪拌しながら滴下し、析出する粉体をろ過、乾燥し、ポリマー（A-3）を得た。NMRにて得られたポリマーのアセタール化率（モル比）を評価したところ、0.24であった。また、このポリマーの重量平均分子量は9600であった。

【0117】

合成例2：ポリマー（A-1-34）の合成

2-1 ビニルエーテルの合成

p-シクロヘキシルフェノール83.1g（0.5モル）を300mlのトルエンに溶解し、次いで2-クロロエチルビニルエーテル150g、水酸化ナトリウム25g、テトラブチルアンモニウムプロミド5g、トリエチルアミン60gを加えて120℃で5時間反応させた。反応液を水洗し、過剰の2-クロロエチルビニルエーテルとトルエンを留去し、得られたオイルを減圧蒸留にて精製することにより4-シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテルを得た。

【0118】

2-2 アセタールポリマーの合成

ポリ（p-ヒドロキシスチレン）（日本曹達社製 VP-8000）20g、上記のビニルエーテル6gをテトラヒドロフラン（THF）100mlに溶解し、これにp-トルエンスルホン酸0.01gを添加して室温で18時間反応させ

た。さらにこの溶液に無水酢酸1.5g、ピリジン1.5gを加えて室温にて1時間攪拌した。反応液を蒸留水5Lに攪拌しながら滴下し、析出する粉体をろ過、乾燥し、ポリマー（A-34）を得た。NMRにて得られたポリマーのアセタール化率およびアセチル化率を測定したところ、それぞれ0.15、0.08であった。また、このポリマーの重量平均分子量は9500であった。

他の樹脂も同様の方法で合成した。

【0119】

(i) スルホン酸発生剤の合成

本発明の実施例で用いたスルホン酸発生剤については、いずれも公知の合成法により合成した。

【0120】

〔実施例1〕

(i) ポジ型レジストの調製および塗設

(A成分)：樹脂(A-3) 0.92g

(B成分)：スルホン酸発生剤B-2 0.08g

をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.5gに溶解させ、さらに含窒素塩基性化合物としてD-1（下記参照）0.003gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテル1.5gに溶解させ、さらに界面活性剤としてメガファックF176（大日本インキ化学工業（株）製、以下W-1と略す）0.001gを添加、溶解させ、得られた溶液を0.1μm口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト溶液を得た。なお、このレジスト中の樹脂及びスルホン酸発生剤の含有量は、レジスト固形分中それぞれ91.6質量%、8.0質量%である。

このレジスト溶液を6インチシリコンウェハー上に東京エレクトロン製スピンドローターMark8を用いて塗布し、110℃、90秒ベークして膜厚0.30μmの均一膜を得た。

【0121】

(i) ポジ型レジストパターンの作製及び評価

このレジスト膜に、電子線描画装置（（株）日立製作所製 HL750、加速電

圧 50 K e V) を用いて電子線照射を行った。照射後に、110℃、90秒ベーグルし、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリーンして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で評価した。

[感度]

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡((株)日立製作所製 S-4300)を用いて観察した。0.15 μmライン(ライン:スペース=1:1)を解像する時の最小照射エネルギーを感度とした。

[解像力]

上記の感度を示す照射量における限界解像力(ラインとスペースが分離解像)を解像力とした。

[パターン形状]

上記の感度を示す照射量における0.15 μmラインパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡((株)日立製作所製S-4300)を用いて観察し、矩形、ややテーパー、テーパーの3段階評価を行った。

[ラインエッジラフネス]

上記の感度を示す照射量における0.15 μmラインパターンの長さ方向50 μmにおける任意の30点について線幅を測定し、そのバラツキを3σで評価した。

【0122】

(iii) 評価結果

実施例1の結果は、感度は4.5 μC/cm²、解像力は0.10 μm、パターン形状は矩形、ラインエッジラフネス6.5 nmであり、非常に良好であった。

【0123】

[実施例2～18]

表1に示した化合物を用いて、実施例1と全く同様にしてレジスト調製・塗設、電子線露光評価を行った。評価結果を表2に示した。

【0124】

[比較例1]

スルホン酸発生剤の量を4質量部、樹脂（A1-3）の量を95.6質量部とした以外は実施例1と全く同様にしてレジスト調製・塗設、電子線露光評価を行った。

【0125】

〔比較例2〕

スルホン酸発生剤の量を4質量部とし、含窒素塩基性化合物の量を0.15質量部とした以外は実施例1と全く同様にしてレジスト調製・塗設、電子線露光評価を行った。

【0126】

〔比較例3〕

樹脂（A）に代えて、下記の樹脂（AA-1）を用いた以外は実施例1と全く同様にしてレジスト調製・塗設、電子線露光評価を行った。

【0127】

〔比較例4〕

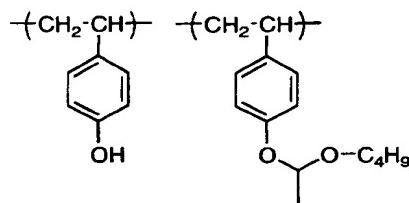
スルホン酸発生剤の量を21質量部、樹脂（A1-3）の量を78.6質量部とした以外は実施例1と全く同様にしてレジスト調製・塗設、電子線露光評価を行った。

レジスト組成物及び評価結果を表1及び表2にそれぞれ示した。

【0128】

【化36】

AA-1（アセタール化率（モル比）=0.3）



【0129】

実施例及び比較例で用いたその他の化合物を以下に示す。

〔含窒素塩基性化合物〕

E-1：トリ-n-ヘキシリルアミン

E-2 : 2, 4, 6-トリフェニルイミダゾール

E-3 : テトラ-(n-ブチル)アンモニウムヒドロキシド

〔界面活性剤〕

W-1 : フッ素系界面活性剤、メガファックF-176 (大日本インキ化学工業
製)

W-2 : フッ素／シリコン系界面活性剤、メガファックR08 (大日本インキ化
学工業製)

W-3 : シリコン系界面活性剤、ポリシロキサンポリマーKP341 (信越化学
工業製)

【0130】

【表 1】

表 1 (括弧内の数字はレジスト全固形分中の質量%を表す)

実施例	樹脂(A1)	樹脂(A2)	(B)成分 カルボン酸 発生剤	含窒素 塩基性 化合物	その他の 化合物
1	A1-3:Mw=9500,x/y=76/24 Mw/Mn=1.05 (91.6)	—	B-2(8.0)	E-1 (0.3)	W-1(0.1)
2	A1-2:Mw=9600,x/y=75/25 Mw/Mn=1.05 (90.5)	—	B-3(7.5) B-33(2.5)	E-2 (0.3)	W-1(0.1)
3	A1-4:Mw=10500,x/y=71/29 Mw/Mn=1.05 (92.1)	—	B-12(7.5)	E-1 (0.3)	W-1(0.1)
4	A1-8:Mw=15000,x/y=82/18 Mw/Mn=1.03 (90.6)	—	B-14(9.0)	E-2 (0.3)	W-1(0.1)
5	A1-10:Mw=8500,x/y=86/14 Mw/Mn=1.05 (71.0)	A2-5:Mw=15500, x/y=75/25 Mw/Mn=1.07 (20.0)	B-15(8.5)	E-1 (0.3)	W-1(0.2)
6	A1-12:Mw=10000,x/y=82/18 Mw/Mn=1.05 (61.0)	A2-2:Mw=9200, x/y=70/30 Mw/Mn=1.05 (30.2)	B-16(8.5)	E-2 (0.3)	—
7	A1-14:Mw=12000,x/y=83/17 Mw/Mn=1.10 (88.4)	—	B-17(8.0) B-38(3.0)	E-1 (0.4)	W-2 (0.2)
8	A1-15:Mw=8000,x/y=78/22 Mw/Mn=1.20 (81.5)	A2-7:Mw=8000, x/y=65/35 Mw/Mn=1.10 (10.0)	B-19(8.0)	E-2 (0.3)	W-2(0.1) D-1(0.1)
9	A1-18:Mw=9500,x/y=74/26 Mw/Mn=1.05 (88.0)	—	B-21(11.5))	E-1 (0.3)	W-2(0.1) D-2(0.1)
10	A1-19:Mw=9500,x/y=75/25 Mw/Mn=1.05 (88.0)	—	B-22(11.4))	E-2 (0.3)	W-1(0.1) D-7(0.2)
11	A1-22:Mw=9500,x/y=75/25 Mw/Mn=1.05 (93.0)	—	B-23(6.5)	E-1 (0.2)	W-1(0.1) D-14(0.2)
12	A1-23: w=10500,x/y=82/18 Mw/Mn=1.10 (61.5)	A2-8:Mw=8200, x/y=74/26 Mw/Mn=1.10 (30.0)	B-25(6.0) J-8(2.0)	E-2 (0.3)	W-1(0.1) D-17(0.1)
13	A1-26:Mw=25000,x/y=78/22 Mw/Mn=1.65 (74.6)	A2-11:Mw=8500, x/y/z=70/22/8 Mw/Mn=1.75 (15.0)	B-24(7.5) J-1(2.5)	E-1 (0.3)	W-3(0.1)
14	A1-30:Mw=8500, x/y/z=80/15/5 Mw/Mn=1.38 (55.9)	A2-2:Mw=9200, x/y =70/30 Mw/Mn=1.05 (40.0)	B-31 (13.5)	E-2 (0.5)	W-3(0.1)
15	A1-32:Mw=8000, x/y/z=70/21/9 Mw/Mn=1.50 (89.0)	—	B-33(8.0) J-14(2.5)	E-3 (0.3)	W-3(0.1)
16	A1-34:Mw=9500, x/y/z=77/15/8 Mw/Mn=1.05 (90.6)	—	B-40(7.5) J-17(1.5)	E-3 (0.3)	W-1(0.1)
17	A1-2: Mw=8000,x/y=83/17 Mw/Mn=1.05 (89.6)	—	B-41(8.0) J-25(2.0)	E-3 (0.3)	W-1(0.1)
18	A1-13:Mw=15000,x/y=83/17 Mw/Mn=1.10 (91.1)	—	B-10(8.5)	E-3 (0.3)	W-1(0.1)
比較例 1	A1-3: Mw=9600,x/y=76/24 Mw/Mn=1.05 (95.6)	—	B-2(4.0)	E-1 (0.3)	W-1(0.1)
比較例 2	A1-3: Mw=9600,x/y=76/24 Mw/Mn=1.05 (95.75)	—	B-2(4.0)	E-1 (0.15)	W-1(0.1)
比較例 3	AA-1: Mw=9200,x/y=70/30 Mw/Mn=1.05 (91.6)	—	B-2(8.0)	E-1 (0.3)	W-1(0.1)
比較例 4	A1-3: Mw=9600,x/y=76/24 Mw/Mn=1.05 (78.6)	—	B-2(21.0)	E-1 (0.3)	W-1(0.1)

【0131】

【表2】

表2

実施例	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (μm)	パターン形状 3段階評価	ラインエッジラフネス (nm)
1	4.5	0.10	矩形	6.5
2	4.5	0.11	矩形	5.4
3	5.5	0.09	矩形	6.2
4	5.0	0.10	矩形	6.3
5	5.0	0.10	矩形	4.2
6	4.5	0.10	矩形	4.4
7	4.0	0.11	矩形	5.8
8	5.5	0.09	矩形	4.3
9	6.5	0.10	矩形	6.6
10	6.0	0.09	矩形	5.6
11	6.5	0.09	矩形	6.3
12	5.5	0.09	矩形	4.0
13	4.5	0.10	矩形	4.7
14	4.0	0.09	矩形	4.7
15	5.5	0.09	矩形	5.3
16	4.5	0.09	矩形	5.5
17	4.5	0.10	矩形	5.5
18	5.0	0.10	矩形	6.1
比較例 1	10.5	0.09	矩形	10.5
比較例 2	5.0	0.15	テーパー	14.0
比較例 3	8.5	0.15	ややテーパー	12.5
比較例 4	4.0	0.15	テーパー	17.0

【0132】

表2から、本発明のポジ型レジスト組成物は、電子線の照射によるパターン形成に関して、比較例の組成物に比べて、高感度で高解像力であり、パターン形状、ラインエッジラフネスも優れていることがわかる。

【0133】

<EUV露光による評価>

〔実施例19～20及び比較例5～7〕

上記実施例1～2及び比較例1～3の各レジスト組成物を用い、実施例1と同様の方法でレジスト膜を得た。但し、レジスト膜厚は0.15 μm とした。得られたレジスト膜にEUV光（波長13 nm）を用いて、露光量を0～5.0 mJの範囲で0.5 mJづつ変えながら面露光を行い、さらに110°C、90秒ペークした。その後2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)水溶液を用いて、各露光量での溶解速度を測定し、感度曲線を得た。この感度曲線において、レジストの溶解速度が飽和する時の露光量を感度とし、また感度曲線の直線部の勾配から溶解コントラスト(γ 値)を算出した。 γ 値が大きいほど溶解コントラストに優れている。

結果を表3に示す。

【0134】

【表3】

表3

実施例	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	γ 値
実施例 19	2.0	9.5
実施例 20	2.0	10.5
比較例 5	>5.0	9.0
比較例 6	2.5	4.5
比較例 7	4.5	5.5

【0135】

表3から、本発明のポジ型レジスト組成物は、EUV光の照射による特性評価において、比較例の組成物に比べて、高感度で高コントラストであり、優れてい ることがわかる。

【0136】

【発明の効果】

本発明により、電子線、X線、又はEUV光の照射によるパターン形成に関して、感度、解像力に優れ、更にはパターン形状、ラインエッジラフネスにも優れたポジ型レジスト組成物を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高エネルギー線、X線、電子線あるいはEUV光を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、高感度、高解像性、良好なパターン形状、及び良好なラインエッジラフネスを同時に満足するポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 特定の繰り返し単位を含有する、アルカリ現像液には不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる性質を有する樹脂を含有し、活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物を、ポジ型レジスト組成物の全固形分を基準として、5～20質量%含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

特願 2003-058732

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社